LE

JOURNAL

DE

PHYSIQUE

Fondé par J.-Ch. d'ALMEIDA

ET LE

RADIUM

Fondé par Jacques DANNE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

**Subventionnée par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement**

ANNÉE 1945

TOME VI — SÉRIE VIII

SOCIÉTÉ JOURNAL DE PHYSIQUE, ÉDITEUR

Administration :
12, place de Laborde, PARIS-VIIIe
Téléphone : LABORDE 23-38

Rédaction :
10, rue Vauquelin, PARIS-V^e
Téléphone : GOBELINS 11-02

TABLE DES ARTICLES DU TOME VI

SÉRIE VIII. — TOME VI. N° 1. JANVIER 1945.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR LA RECOMBINAISON DES IONS

Par M. P. LANGEVIN.

Sommaire. — L'auteur, dans sa Thèse publiée en 1903, avait étudié le mécanisme de la recombinaison entre des ions de signes opposés et montré que, si l'attraction électrostatique y joue le rôle essentiel, un certain nombre pur ε, dépendant du coefficient de recombinaison et des mobilités des ions des deux signes, doit rester constamment inférieur à l'unité. Il n'avait pas tenu compte, dans ce raisonnement, de l'agitation thermique à laquelle participent les ions et des effets de diffusion qui en résultent pour eux. Il s'était convaincu depuis longtemps, sans en faire l'objet d'une publication, qu'une théorie plus complète ne change rien au résultat prévu pour le nombre ε et confirmé par l'expérience. C'est cette théorie très simple qu'on trouvera ici.

Dans mon travail de Thèse (¹), il y a plus de quarante ans, j'ai appelé l'attention sur l'importance que présente, au point de vue expérimental comme au point de vue théorique, le *nombre* pur

$$\varepsilon = \frac{K\alpha}{4\pi(k_1+k_2)}, \tag{1}$$

où K est la constante diélectrique du milieu rendu conducteur par la présence des ions, k_1 et k_2 les mobilités respectives des ions positifs et négatifs supposés chacun d'une seule espèce et α leur coefficient de recombinaison.

J'ai prévu théoriquement que ce nombre doit être au plus égal à l'unité, ce que l'expérience a toujours confirmé dans des circonstances extrêmement variées, la limite supérieure un se trouvant sensiblement atteinte dès que le milieu devient un peu dense, par exemple dans les gaz usuels sous la pression de quelques atmosphères. J'ai montré, en outre, comment ce nombre est lié à la probabilité pour qu'une rencontre entre deux ions de signes opposés soit suivie de recombinaison.

Divers auteurs (²) ont légitimement reproché au raisonnement simple qui m'avait conduit à ces conclusions de ne pas tenir compte de l'agitation thermique, c'est-à-dire du mouvement brownien ou, ce qui revient au même, de la diffusion des ions.

J'ai pu me convaincre, il y a longtemps, qu'une analyse plus complète tenant compte de cette observation, ne change rien à la prévision qui concerne la limite supérieure du nombre ε et permet d'en préciser la signification statistique. D'autres préoccupations m'ont empêché, à l'époque, de publier ces résultats, mais le travail récent (³) de M. Ouang-Te-Tchao sur l'électrisation des particules en suspension dans les gaz m'a donné l'occasion de revenir sur cette question et, puisque quelque confusion semble encore y régner, je crois utile d'y apporter ici une contribution trop longtemps différée.

J'envisage seulement le cas où les ions des deux signes sont répartis au hasard dans le gaz, c'est-à-dire celui de la recombinaison que M. Lœb (⁴) appelle « en volume » par opposition avec la recombinaison « initiale », plus rapide, où les deux ions provenant de la dissociation d'une même molécule ou d'un même atome par l'action ionisante sont plus rapprochés que ne le sont, en moyenne, deux ions de signes opposés distribués au hasard pour le même nombre total d'ions de chaque signe par unité de volume et ont, par conséquent, plus de chances de se neutraliser mutuellement.

(¹) *Ann. de Ch. et de Ph.*, 1903, **28**, p. 289, et 1903, **8**, p. 433.

(²) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 1924, **47**, p. 337.
W. R. HARPER, *Phil. Mag.*, 1934, **18**, p. 97.

(³) OUANG-TE-TCHAO, *Ann. de Physique*, 1941, **16**, p. 102.

(⁴) L. B. LOEB, *Electrical discharge in gases*, p. 112.

Je laisse également de côté le cas de la recombinaison que j'ai appelée « en colonnes » lorsque j'ai donné, pour la première fois, l'explication des valeurs anormalement élevées et variables avec le temps, obtenues pour le coefficient de recombinaison dans le cas, par exemple, de gaz ionisés par des rayons α. J'ai demandé, à cette époque, à M. Moulin ([5]) de comparer les résultats obtenus dans les deux cas où la direction du champ électrique qui extrait les ions est longitudinale ou transversale par rapport à celle des rayons α.

Soient p_0 et n_0 les valeurs absolues des charges électriques portées respectivement par les ions positifs et négatifs que contient l'unité de volume du milieu. La loi de recombinaison définissant le coefficient α s'écrit :

$$\frac{dp_0}{dt} = \frac{dn_0}{dt} = -\alpha p_0 n_0. \qquad (2)$$

Un régime permanent peut être obtenu si cette perte d'ions par recombinaison est compensée par une production sous l'action d'une source produisant des ions distribués suffisamment au hasard pour que l'effet de recombinaison initiale soit négligeable. Ce sera, par exemple, le cas d'un effet photoélectrique extrayant de certaines molécules du gaz des électrons négatifs insuffisamment rapides pour ioniser à leur tour et pouvant, dès leurs premières rencontres avec des molécules du gaz, constituer chacun un ion négatif suffisamment éloigné de l'ion constitué autour du reliquat positif de la molécule dissociée.

Lorsque l'action de la cause ionisante a cessé, les ions de signes contraires exceptionnellement proches se recombinant d'abord, et la diffusion agissant aussi, la distribution de hasard tend à s'établir, de sorte que la loi (2) avec le coefficient α de recombinaison en volume est celle qui régit au moins les dernières phases du retour à l'état normal d'un milieu isolant exposé, puis soustrait, à l'action d'une cause ionisante quelconque.

Suivant un mode de raisonnement que j'ai utilisé pour la première fois dans ma thèse et qui a été repris depuis par MM. Debye et Hückel dans leur théorie des électrolytes, je considérerai la distribution moyenne des ions d'un signe, positifs par exemple, par rapport aux ions du signe opposé, l'attraction mutuelle tendant à faire venir les premiers vers les seconds et à provoquer leur recombinaison.

Nous verrons plus loin que, dans les conditions ordinaires du passage de l'électricité à travers les gaz, l'étincelle ou l'éclair exceptés, et lorsque la distribution de hasard qui tend toujours à s'établir est suffisamment réalisée, la concentration p des ions positifs à distance r d'un ion négatif ne diffère appréciablement de la valeur moyenne en volume p_0 que pour des valeurs de r très petites par rapport à la distance moyenne entre deux ions; il en résulte que deux ions de signes opposés amenés par leur attraction mutuelle à être en voie de recombinaison sont toujours très rapprochés par rapport à cette distance moyenne, et qu'on peut, par conséquent, dans l'étude du phénomène de recombinaison, négliger, en général, les cas très rares où plus de deux ions se trouvent à des distances les uns des autres qui soient du même ordre, exactement comme en théorie cinétique des gaz on néglige en première approximation les cas où plus de deux molécules exercent simultanément des actions appréciables les unes sur les autres. On peut donc ne tenir compte, indépendamment du champ électrique extérieur éventuel et qui peut, sur des distances de l'ordre de celles qui séparent les ions, être considéré comme uniforme, que de l'action sur un ion du champ électrique de Coulomb produit par l'ion de signe contraire le plus voisin, ion avec lequel il peut éventuellement se recombiner. Les champs électriques extérieurs utilisés pour extraire les ions sont d'ailleurs, en général, très faibles par rapport à ce champ de Coulomb aux distances où se détermine la recombinaison et qui sont de l'ordre du libre parcours moyen des ions dans leur agitation thermique au milieu des molécules du gaz. Dans l'air, sous les conditions normales, par exemple, ce libre parcours est de l'ordre 10^{-6} cm. A cette distance, le champ de Coulomb d'un ion portant la charge élémentaire $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ u. é. s. C. G. S. est de l'ordre de 150 000 V/cm, ce qui dépasse de beaucoup les champs les plus intenses utilisés normalement. On peut donc, même en présence d'un champ extérieur, négliger l'influence de celui-ci sur le phénomène de recombinaison.

Ces distances d'un ion négatif auxquelles la concentration p des ions positifs diffère appréciablement de la concentration moyenne p_0 de ceux-ci dans tout le volume sont de l'ordre, comme nous le verrons, de la distance r_0 pour laquelle l'énergie potentielle relative $\frac{e^2}{Kr_0}$ de deux ions de charge e est égale à la force vive moyenne $r_1 T$ de l'agitation thermique pour un degré de liberté, r_1 étant la constante de Boltzmann pour une molécule individuelle et T la température absolue. La condition indiquée plus haut (Condition I) revient à dire que cette distance r_0 est petite par rapport à la distance moyenne de deux ions. Il est facile de constater que, dans les gaz et pour des ions monovalents, ce qui est le cas général, cette condition est toujours remplie, sauf peut-être au sein de l'étincelle électrique. En effet, si p_0 est la densité en volume des charges portées par les ions positifs, par exemple le nombre de ceux-ci par unité de volume est $\frac{p_0}{e}$ et leur distance moyenne est de l'ordre de

$$\left(\frac{e}{p_0}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

([5]) M. Moulin, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1910, **21**, p. 550.

La condition I, que cette distance moyenne soit grande par rapport à r_0, s'exprime donc par

$$\frac{e^2}{K r_1 T} \leqslant \left(\frac{e}{p_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{ou} \quad p_0 \leqslant e\left(\frac{K r_1 T}{e^2}\right)^3.$$

Dans un gaz où la constante K est sensiblement égale à l'unité et aux températures absolues du même ordre que la température ordinaire, la condition I devient, en tenant compte des valeurs numériques :

$$p_0 \quad \text{et} \quad n_0 \leqslant 4.10^6 \text{ U.E.S.C.G.S. par cm}^3,$$

condition que nous pouvons considérer comme toujours remplie dans les circonstances ordinaires du passage de l'électricité à travers les gaz.

Nous supposons, d'autre part, pour pouvoir tenir compte de l'agitation thermique par l'intermédiaire de la loi de diffusion, que le libre parcours moyen d'un ion entre deux chocs contre les molécules du gaz est petit par rapport à cette même distance moyenne entre deux ions (Condition II).

Cette condition est plus stricte que la précédente. Si l est le libre parcours moyen de l'ion dans les conditions normales du gaz, il devient $\frac{l}{d}$ lorsque la densité du milieu a varié dans le rapport d; la condition II s'exprime donc, en utilisant la même valeur que ci-dessus pour la distance moyenne entre deux ions

$$\frac{l}{d} \leqslant \left(\frac{e}{p_0}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{ou} \quad p_0 \leqslant \frac{e}{l^3} d^3.$$

Pour un ion ordinaire, dont le libre parcours moyen dans les conditions normales d'un gaz usuel est de l'ordre 10^{-6} cm, ceci conduit à

$$p_0 \leqslant 5,10^8 d^3.$$

Si l'ion est un négaton libre, son libre parcours dans un gaz ordinaire avec lequel il ne forme pas d'ion négatif, est de l'ordre 4.10^{-5}, ce qui donne, pour la condition II :

$$n_0 \leqslant 5.10^3 d^3.$$

Il en résulte que cette condition n'est remplie ni dans le cas de la décharge à travers les gaz raréfiés, ni pour les phénomènes électriques de la haute atmosphère. La présente théorie concerne donc, soit les gaz ionisés tels qu'ils se présentent d'ordinaire au laboratoire sous l'action de divers rayonnements, soit le cas des ions de la basse atmosphère.

Soit e la valeur absolue de la charge portée par chaque ion et que nous supposerons, comme c'est le cas général, égale à la charge élémentaire; le champ de Coulomb dans lequel se meut un ion en voie de recombinaison a pour valeur absolue $\frac{e}{Kr^2}$ et la mobilité *relative* k des deux ions sous l'action de ce champ a pour valeur [6]

$$k = k_1 + k_2, \tag{3}$$

k_1 et k_2 étant les mobilités respectives des ions positifs et négatifs. De même, le coefficient de diffusion *relatif* D des deux ions a pour valeur

$$D = D_1 + D_2, \tag{4}$$

D_1 et D_2 étant les coefficients de diffusion dans le gaz des ions positifs et négatifs respectivement.

En effet, si x_1 et x_2 sont les abscisses des projections des centres des deux ions sur un axe quelconque, la composante de la distance entre ces centres dans la direction de cet axe a pour valeur

$$x = x_2 - x_1,$$

et si Δx_1, Δx_2 sont les variations, dues à l'agitation thermique, de ces deux abscisses pendant le temps t, on a

$$\overline{\Delta x_1^2} = 2 D_1 t, \qquad \overline{\Delta x_2^2} = 2 D_2 t.$$

D'autre part, la variation Δx de distance entre les projections des deux centres est

$$\Delta x = \Delta x_2 - \Delta x_1.$$

On a, en raison du caractère désordonné de l'agitation thermique et du mouvement brownien qui en est la conséquence,

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2} = \overline{\Delta x_1^2} + \overline{\Delta x_2^2},$$

d'où, si D est le coefficient de diffusion relatif,

$$\overline{\Delta x_2^2} = 2 D t = 2(D_1 + D_2) t$$

et, par conséquent, la relation (4).

Comme on a, d'ailleurs :

$$\frac{k_1}{D_1} = \frac{k_2}{D_2} = \frac{e}{r_1 T} = \frac{k_1 + k_2}{D_1 + D_2},$$

il résulte de (3) et (4) :

$$\frac{k}{D} = \frac{e}{r_1 T}. \tag{5}$$

En vertu des lois de diffusion et de mobilité, le flux moyen φ de charges positives vers un ion négatif est, par unité de temps, à travers une sphère de rayon r centrée sur ce dernier, indépendant de r en régime permanent de recombinaison, c'est-à-dire de répartition moyenne des ions positifs par rapport aux négatifs, et donné par

$$\varphi = 4\pi r^2 \left(D \frac{dp}{dr} + \frac{ke}{Kr^2} p\right) = 4\pi \left(\frac{ke}{K} p - D \frac{dp}{d\rho}\right) \tag{6}$$

en posant

$$\rho = \frac{1}{r}, \tag{7}$$

(6) *Ann. de Ch. et de Ph.*, 1903, t. 28, p. 433.

d'où, en introduisant le coefficient λ défini par

$$\lambda = \frac{ke}{KD} = \frac{e^2}{Kr_1 T} = r_0,$$

l'équation différentielle à laquelle satisfait la densité p comme fonction de ρ devient

$$\lambda p - \frac{dp}{d\rho} = C \tag{8}$$

avec

$$C = \frac{\varphi}{4\pi D}. \tag{9}$$

L'équation différentielle (9) comporte, comme intégrale générale, la solution

$$p = A\, e^{\lambda\rho} + \frac{C}{\lambda}. \tag{10}$$

Pour la plus grande partie de l'espace dans lequel s'exerce sur un ion positif le seul champ de Coulomb d'un ion négatif, nous avons vu (Condition I) que la quantité

$$\lambda\rho = \frac{r_0}{r}$$

est petite et, par conséquent, d'après (10), p peut y être considéré comme constant et égal à la densité moyenne p_0; on a donc

$$p_0 = A + \frac{C}{\lambda}, \tag{11}$$

et p ne s'écarte sensiblement de p_0 d'après (10), que lorsque r est suffisamment petit par rapport à la distance moyenne des ions, c'est-à-dire au voisinage immédiat d'un ion négatif, là où l'attraction de celui-ci tend à augmenter la densité moyenne des ions positifs. Il résulte de cette accumulation un reflux par diffusion des ions positifs qui ont échappé au processus de recombinaison.

Il faut ici préciser le mécanisme que j'ai analysé autrefois ([7]) : la recombinaison de deux ions de signes opposés exige évidemment le passage de leurs centres au-dessous d'une certaine distance l'un de l'autre, de l'ordre des dimensions de ces ions eux-mêmes. La réalisation de cette condition dépend des circonstances dans lesquelles se présente le *passage*, analogue à celui de deux étoiles, de ces deux ions au voisinage l'un de l'autre après un dernier choc de ces ions contre une molécule du gaz du fait de l'agitation thermique. Ce dernier choc, qui détermine la probabilité avec laquelle la recombinaison aura lieu, se produit quand les ions sont à une distance l'un de l'autre de l'ordre de leur libre parcours moyen dans le gaz, c'est-à-dire grande par rapport aux dimensions des ions et à la distance maximum pour laquelle leur recombinaison peut avoir lieu.

Ces *passages* représentent ce que, dans ma Thèse, j'ai appelé une *collision*; tout passage, toute collision n'étant pas nécessairement suivi de recombinaison. Les ions qui échappent ainsi à la recombinaison sont repris par l'agitation thermique du fait de nouveaux chocs contre les molécules du gaz, c'est-à-dire par la diffusion qui tend à les faire refluer vers des régions plus éloignées de l'ion négatif le plus voisin. Il y a donc lieu de prévoir, ce que confirme l'équation (10), que la concentration moyenne p des ions positifs au voisinage immédiat des ions négatifs sera supérieure à p_0 pour permettre le reflux par diffusion des ions positifs qui, après *passage* auprès d'un ion négatif auront échappé à la recombinaison.

Ces considérations permettent de préciser la signification des différents termes dans l'équation différentielle (8). Le premier, λp, correspond au flux d'ions positifs vers les négatifs en raison de leur attraction réciproque; le second terme, essentiellement négatif puisque, d'après ce qui vient d'être dit, p diminue quand r augmente, c'est-à-dire varie dans le même sens que ρ, inverse de r, correspond au reflux par diffusion des ions non recombinés, et le second membre C, nécessairement inférieur à λp, correspond aux ions qui sont effectivement recombinés.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que le rapport $\frac{C}{\lambda p}$ est *nécessairement inférieur à l'unité.* Nous poserons ainsi :

$$\varpi = \frac{C}{\lambda p}, \tag{12}$$

ϖ étant un nombre positif compris entre 0 et 1.

On verra plus loin que ce nombre ϖ augmente avec r pour prendre la valeur ε lorsque la distance entre les deux ions est devenue suffisamment grande par rapport à r_0. On peut dire que ce nombre ϖ représente la probabilité pour qu'un ion positif entre en recombinaison avec l'ion négatif le plus voisin. On retrouve ainsi, de manière plus précise, la signification que j'ai donnée dans ma Thèse du rapport ε.

Des relations (10) et (11), il résulte

$$p = p_0\, e^{\lambda\rho} - \frac{C}{\lambda}(e^{\lambda\rho} - 1) \tag{13}$$

et comme, d'après la définition (12) de ϖ, on a

$$\frac{C}{\lambda} = p\varpi,$$

il vient

$$p = \frac{p_0}{\varpi + (1-\varpi)\, e^{-\lambda\rho}} \tag{14}$$

et

$$C = p\lambda\varpi = \frac{p_0\lambda\varpi}{\varpi + (1-\varpi)\, e^{-\lambda\rho}}.$$

Le flux φ par ion négatif étant, d'après (9), égal à $4\pi DC$ et le nombre des ions négatifs dans l'unité

([7]) *C. R. Acad. Sc.*, 1903, t. 137, p. 177.

de volume étant $\frac{n_0}{e}$, il en résulte que la quantité d'électricité recombinée par unité de volume et par unité de temps devient

$$\frac{n_0}{e}\varphi = 4\pi\frac{n_0}{e}DC = \frac{4\pi\lambda D\varpi}{\varpi + (1-\varpi)\,e^{-\lambda\rho}}p_0 n_0,$$

ce qui, par comparaison avec la loi de recombinaison (2) donne

$$\alpha = \frac{4\pi k}{K}\,\frac{\varpi}{\varpi + (1-\varpi)\,e^{-\lambda\rho}},$$

d'où, d'après la définition (1) de ε et la relation (3) qui donne k :

$$\varepsilon = \frac{K\alpha}{4\pi(k_1+k_2)} = \frac{\varpi}{\varpi + (1-\varpi)\,e^{-\lambda\rho}}, \qquad (15)$$

ϖ étant un nombre compris entre 0 et 1, on voit, d'après l'expression précédente de ε, qu'il en est de même pour cette dernière quantité puisque le dénominateur de cette expression (15) est toujours supérieur au numérateur ϖ, et que ces deux termes sont d'ailleurs essentiellement positifs. *Ainsi se trouve établie, compte tenu de l'agitation thermique, la proposition que j'ai énoncée autrefois et que l'expérience a toujours confirmée depuis.*

De plus, il résulte des définitions de λ et de ρ et de la relation (5), que

$$\lambda\rho = \frac{e^2}{Kr_1T}\,\frac{1}{r} = \frac{r_0}{r}.$$

Ce que j'ai dit à propos de la condition I montre que cette quantité devient très petite dès que r est de l'ordre de la distance moyenne entre les ions. Le facteur $e^{-\lambda\rho}$ devenant alors sensiblement égal à l'unité, on voit que, d'après l'expression (15), le nombre ε représente la probabilité pour qu'une collision encore *lointaine* entre deux ions soit suivie de recombinaison.

Cette relation (15) donne, si on la résout par rapport à ϖ, la manière dont cette quantité varie avec ρ, c'est-à-dire avec r. On obtient ainsi

$$\varpi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\,e^{\lambda\rho}}, \qquad (16)$$

ce qui montre que ϖ varie en sens inverse de ρ, c'est-à-dire dans le même sens que la distance r entre les ions, et prend la valeur ε lorsque $\lambda\rho$ est petit, c'est-à-dire lorsque la collision est encore lointaine.

Un cas particulier intéressant est celui, fréquent au point de vue expérimental, où le nombre ε est égal à sa limite 1. Il résulte de (16) que ϖ est alors égal à 1 à toute distance, c'est-à-dire que toute collision, tout passage, sont suivis de recombinaison.

Il résulte de (13) que la concentration p des ions positifs est alors partout égale à p_0 et que l'effet de la diffusion disparaît, ce qui est naturel, puisqu'il n'y a, dans ce cas, aucun reflux d'ions ayant échappé à la recombinaison, toutes les rencontres entre deux ions de signes opposés étant efficaces à ce point de vue.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1944.

LA DISPERSION DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE DU SULFURE DE CARBONE DANS L'ULTRAVIOLET

Par MM. G. BRUHAT et G. RAOULT.
Laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure.

Sommaire. — On a mesuré, à l'aide du quart d'onde composé en quartz Bruhat-Weill et du polarimètre photoélectrique Bruhat-Guinier, la biréfringence électrique du sulfure de carbone pour les deux radiations 2754 et 2699 Å, situées dans la région de transparence relative qui se trouve au delà de la bande d'absorption du début de l'ultraviolet. La biréfringence pour ces deux radiations ultraviolettes est de sens opposé à la biréfringence dans le spectre visible, et est en valeur absolue, 8 à 10 fois plus grande que pour la radiation 4054 Å de l'extrémité du spectre visible.

Introduction. — De nombreuses études ont déjà été faites sur la dispersion du phénomène de Kerr, mais toutes se sont limitées aux régions de transparence. Nous ne savons pas ce que devient cette dispersion lorsqu'on pénètre dans les régions d'absorption, et en particulier nous ne savons pas si la biréfringence est de même signe des deux côtés d'une bande d'absorption. Nous ne connaissons à ce sujet qu'une mesure faite par Guillien [1] sur l'oxygène liquide; cet auteur a trouvé que la dispersion de la biréfringence électrique ne présentait pas d'anomalies systématiques supérieures à 1 pour 100 au voisinage ou à l'intérieur des bandes d'absorption situées dans le spectre visible.

C'est pourquoi nous nous sommes proposé d'étudier la biréfringence électrique du sulfure de carbone dans l'ultraviolet. On sait que ce corps présente au début de l'ultraviolet, aux environs de la longueur d'onde $\lambda = 3\,200$ Å, une bande d'absorption qui se traduit par l'existence, dans la dispersion de réfraction, d'une anomalie mesurée autrefois par l'un de nous [2]. Il présente, dans l'ultraviolet plus lointain, une absorption très forte; mais entre les deux régions d'absorption, existe une région de transparence relative dans laquelle se trouvent les deux raies $\lambda = 2\,754$ Å et $\lambda = 2\,699$ Å de l'arc au mercure.

La cellule de Kerr. — Même dans cette région de transparence relative, le sulfure de carbone est encore assez absorbant : une épaisseur de 1 mm suffit à réduire au dixième de sa valeur le flux incident. Nous avons donc dû nous limiter à une épaisseur de cet ordre.

La cellule employée, qui a été construite par M. Corolleur, est constituée comme l'indique la figure 1. La cuve est formée par une plaque de verre évidée de 1 mm d'épaisseur, présentant une coupure C pour permettre le remplissage. Les face sont formées par deux lames en verre corex A clair. Les électrodes sont deux rectangles d'aluminium E_1E_2 de 0,8 mm d'épaisseur; elles sont collées chacune sur une des lames de corex, et la tension y est amenée par des trous A et B percés dans la lame.

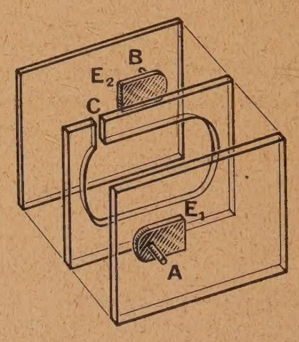


Fig. 1.

Le collage des faces sur la cuve et des électrodes sur les faces est fait à la gomme arabique, qui est complètement insoluble dans le sulfure de carbone; grâce au dispositif adopté, la gomme arabique ne se trouve nulle part sous tension, et l'isolement est entièrement assuré par le verre et le sulfure de carbone. La distance des électrodes étant de 9 mm, nous avons pu constater que l'isolement reste parfait, même pour des différences de potentiel de 20 000 V.

La différence de potentiel continue appliquée à la cellule est obtenue par la méthode classique en redressant par un kénotron le potentiel alternatif à 50 périodes donné par un transformateur alimenté par le secteur. Il est stabilisé par deux condensateurs de 0,026 μF et mesuré par un voltmètre électrostatique Abraham-Villard.

Nous avons le plus souvent fait nos mesures

avec une différence de potentiel de 14 000 V, qui produit entre les électrodes un champ moyen de 15 600 V : cm.

Si l'on admet que l'épaisseur de la couche de sulfure de carbone est égale à l'épaisseur des électrodes $l = 0{,}8$ mm, et que la constante de Kerr du sulfure de carbone pour la radiation $\lambda = 4\,054$ Å est $B = 6{,}0 \cdot 10^{-7}$ u. é. s. C. G. S. [3], on trouve que l'ellipticité à prévoir pour cette radiation, $\varphi = \pi B l E^2$, est de 1'3. Mais la distance des électrodes étant grande par rapport à leur épaisseur, le champ ne peut pas être considéré comme uniforme dans tout le volume de sulfure de carbone que traverse le faisceau, et un tel calcul ne peut donner qu'un ordre de grandeur. Nous n'avons donc pas cherché à déterminer directement la constante de Kerr pour les radiations ultraviolettes : nous nous sommes contentés de mesurer le rapport des ellipticités obtenues, pour une même valeur du potentiel, pour les radiations ultraviolettes et pour la raie 4054 Å de l'arc au mercure. Il est facile de voir que, même pour un champ non uniforme, ce rapport reste égal au rapport des constantes de Kerr. La sensibilité de l'électromètre employé est d'ailleurs suffisante pour que le potentiel soit bien ramené à la même valeur avec une erreur négligeable par rapport à celle qui correspond à la précision des mesures optiques.

Le sulfure de carbone employé est du sulfure de carbone de la maison Prolabo. Nous avons mesuré approximativement son absorption pour les deux raies 2699 et 2754 Å; les valeurs trouvées pour l'indice d'extinction, $0{,}38 \cdot 10^{-4}$ et $0{,}41 \cdot 10^{-4}$, sont suffisamment voisines des valeurs $0{,}43 \cdot 10^{-4}$ et $0{,}40 \cdot 10^{-4}$ déterminées par Bruhat et Pauthenier [4] pour qu'on puisse le considérer comme pur.

Le spectropolarimètre. — La source lumineuse est un arc au mercure Gallois à grand éclat dont les radiations sont séparées par un monochromateur Jobin et Yvon à grande luminosité [5] (monochromateur à déviation constante, à prisme de quartz et à miroirs concaves aluminisés). Une lentille achromatique quartz-fluorine de 10,4 cm de distance focale forme l'image du dernier miroir sur le polariseur (prisme de Glazebrook) et celle de la fente de sortie sur le diaphragme de l'analyseur. Entre le polariseur et l'analyseur sont placés la cellule de Kerr et le quart d'onde composé en quartz de Bruhat et Weil [6]. Les deux Glazebrooks polariseur et analyseur ainsi que le quart d'onde sont portés par des cercles divisés.

La cellule de Kerr est disposée de façon que le champ électrique fasse un angle de 45° avec la vibration fournie par le polariseur, et le quart d'onde est orienté à l'un de ses azimuts d'égalité. Dans ces conditions, l'établissement du champ fait tourner la vibration qui sort du quart d'onde d'un angle égal à l'ellipticité φ produite; la valeur de φ est la différence des azimuts de l'analyseur dans les pointés des vibrations qu'il reçoit avec et sans champ.

L'analyseur est l'analyseur photoélectrique de Bruhat et Guinier [7]; devant le prisme de Glazebrook analyseur se trouve un système de deux plages contiguës de quartz droit et gauche, qui font tourner les vibrations qui les traversent d'angles égaux en valeur absolue et de sens contraires. Lorsque la vibration qui tombe sur le système de plages est la vibration rectiligne éteinte par le Glazebrook, la substitution d'une des plages à l'autre ne provoque aucune variation du courant dans la cellule photoélectrique (cellule Pressler au sodium) qui reçoit le flux lumineux transmis par le Glazebrook; si au contraire la direction de la vibration pointée par le Glazebrook fait un petit angle α avec la vibration incidente —, ou avec la direction de son grand axe si c'est une vibration elliptique —, la substitution d'une des plages à l'autre provoque une variation du courant photoélectrique proportionnelle à l'angle α.

Ce courant photoélectrique est amplifié par un amplificateur à courant continu composé d'une lampe électromètre Philipps et d'une triode B 405 dont le courant de sortie traverse le primaire d'un transformateur; le secondaire du transformateur est fermé sur un galvanomètre. La variation du courant photoélectrique produit, dans le fer du transformateur, une variation de flux qui lui est proportionnelle, et l'on observe une déviation balistique du galvanomètre qui est proportionnelle à l'angle α.

La traversée du sulfure de carbone réduisant beaucoup le flux lumineux disponible, nous avons été amenés à modifier l'amplificateur primitif de Bruhat et Guinier pour augmenter sa sensibilité. Nous avons remplacé la triode B 405 par une penthode EL3, ce qui multiplie la pente par 6, et nous avons remplacé le transformateur primitif par un transformateur spécialement calculé, comportant davantage de spires (24 000 au primaire et 14 300 au secondaire). Pour y augmenter la variation de flux magnétique, nous avons fait travailler le fer dans la région des champs faibles, où la perméabilité est maximum, en compensant le champ magnétisant produit par le courant de plaque de la penthode, par l'adjonction sur le transformateur d'un troisième enroulement parcouru, par un courant continu convenable. Nous sommes arrivés ainsi [8] à multiplier la sensibilité par 5 sans introduire une trop grande instabilité.

Finalement une déviation balistique de 1 mm correspond à une variation du potentiel de grille de la lampe électromètre de $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ V. Lorsque les conditions sont favorables (calme du laboratoire, excellent dessèchement de la boîte de l'amplificateur, parfait état des batteries d'accumulateurs), on peut porter la résistance d'entrée de la lampe

électromètre (résistance S. S. White) à $1{,}75.10^{11}\,\omega$ sans être trop gêné par les fluctuations de courant; la déviation de 1 mm correspond alors à une variation du courant photoélectrique de $7{,}5.10^{-17}$ A.

Première série de mesures. — Dans la première série de mesures, il était nécessaire, pour avoir un flux suffisant, de donner au faisceau toute l'étendue compatible avec les diaphragmations imposées par le montage polarimétrique; les deux fentes (entrée et sortie) du monochromateur ont été réglées de façon que leur image couvre le diaphragme de 8 mm de diamètre placé devant l'analyseur. Dans ces conditions, les deux raies 2 699 et 2 754 Å ne sont pas séparées par le monochromateur et les mesures correspondent à l'ensemble de ces radiations.

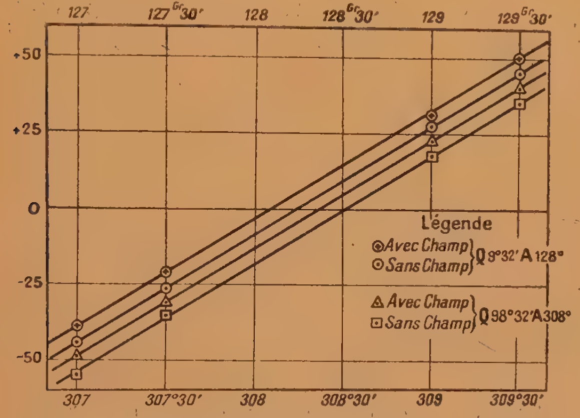


Fig. 2. — Les nombres inscrits au-dessus du cliché sont en degrés, et non en grades.

La cellule de Kerr n'étant pas sous tension, et le quart d'onde étant escamoté, nous déterminons d'abord le zéro de l'analyseur. Puis, remettant le quart d'onde, nous déterminons ses azimuts d'égalité; ils correspondent, sur le cercle qui le porte, aux lectures 98°32′ et 9°32′ (1).

Le quart d'onde étant placé dans une de ces positions et l'analyseur étant placé au voisinage de l'extinction, nous mesurons la déviation balistique correspondant à la substitution d'une des plages à l'autre; puis, établissant le champ, nous mesurons sans déplacer l'analyseur la nouvelle déviation balistique. Nous recommençons pour une série d'azimuts encadrant le zéro de l'analyseur, et nous reportons sur un graphique (*fig.* 2) les déviations mesurées; les points correspondant aux mesures avec et sans champ s'alignent sur deux droites, dont les intersections avec l'axe des abscisses donnent les azimuts α et β pour lesquels l'analyseur pointe les vibrations sortant du quart d'onde lorsque la cellule de Kerr n'est pas soumise au champ et lorsqu'elle est soumise au champ.

Comme, d'une mesure de déviation à la suivante, seul le champ varie, la méthode élimine les erreurs de position du quart d'onde, ainsi que les erreurs de lecture du cercle divisé. Pour éliminer encore mieux les erreurs de lecture, nous recommençons les mesures en donnant à l'analyseur des azimuts différant de 180° des précédents; nous éliminons les erreurs dues aux réflexions multiples dans le quart d'onde et à son pouvoir rotatoire en répétant les mesures pour le second des azimuts d'égalité; enfin nous reprenons une nouvelle série, en plaçant le polariseur dans un azimut situé à 90° de l'azimut précédemment employé. Nous obtenons ainsi huit déterminations de $\beta - \alpha$; la biréfringence φ est la moyenne des valeurs absolues de ces huit déterminations.

Voici, à titre d'exemple, le tableau des déviations balistiques correspondant à deux mesures pour la position P_1 du polariseur.

Tableau I.

Quart d'onde à 98° 32′.			Quart d'onde à 9° 32′.		
Analyseur.	Sans champ.	Avec champ.	Analyseur.	Sans champ.	Avec champ.
307°.....	−49	−55	127°.....	−44	−39
307 30′...	−30	−35	127 30′...	−26	−21
309......	+22	+17,5	129......	+27	+31
309 30′...	+41	+35	129 30′...	+45	+50
α ou β...	308°21′,5	308°30′,5	α ou β...	128°14′	128°6′
β − α....	+9′		β − α....	−8′	

Chacune des déviations balistiques est la moyenne de dix lectures; on peut estimer qu'elle est exacte à 1 mm près. D'après la façon dont les points s'alignent sur les droites (*fig.* 2), on peut penser que l'erreur sur la détermination de α ou de β ne dépasse pas l'angle qui correspond à une déviation balistique de 1 mm, soit 2 min. Comme le tracé simultané des deux droites avec et sans champ élimine certaines erreurs telles que les erreurs de lecture des cercles, l'erreur sur chaque détermination de $\beta - \alpha$ ne doit pas non plus dépasser 2 min.

Voici maintenant le tableau des huit valeurs de $\beta - \alpha$ obtenues dans cette série de mesures pour l'ensemble des radiations 2 699-2 754.

(1) Ces deux azimuts ne sont pas exactement à 90° l'un de l'autre; cela tient au fait que le quart d'onde n'était pas parfaitement normal au faisceau. L'erreur qui en résulte sur les mesures des petites biréfringences est négligeable, comme le montre d'ailleurs la comparaison des résultats avec ceux de la seconde série, pour laquelle les réglages optiques avaient été refaits immédiatement avant les mesures.

Tableau II.

Azimut du polariseur...... Azimut du quart d'onde...	310°. 98°32'.		40°. 9°32'.		310°. 9°32'.		40°. 98°32'.	
α (sans champ)........ β (avec »)........	128°16',5 128 28,5	308°21',5 308 30,5	38°15',5 38 29	218°16' 218 24,5	128°,14 128,6	308°,15 308,6	38°17' 38 8,5	218°,11 218,2
β — α..................	+12'	+9'	+13',5	+8',5	—8'	—9'	—8',5	—9'
Moyennes........	+10',75				—8',6			
|φ|..........	9',7							

On voit que l'erreur sur cette moyenne ne dépasse vraisemblablement pas 1 min.

Nous avons ensuite pour le même champ déterminé de la même façon la biréfringence électrique pour la radiation $\lambda = 4\,054$ Å. Le sulfure de carbone étant peu absorbant pour cette radiation, les mesures sont beaucoup plus faciles. Quoique nous ayons réduit de quelques volts la tension appliquée à la cellule photoélectrique, ce qui augmente la stabilité du spot et facilite les mesures, la déviation balistique est maintenant de 4,5 mm : min, ce qui permet d'évaluer les azimuts α et β à 0'1 près. Bien que les lectures des cercles divisés ne se fassent qu'à 1/4 de minute près, la méthode employée doit permettre d'obtenir effectivement la précision de 1/10e de minute sur les valeurs de $\beta - \alpha$. Voici le tableau des valeurs obtenues.

Tableau III.

Azimut du polariseur...... Azimut du quart d'onde...	310°. 98°27'5.		40°. 10°.		310°. 10°.		40°. 98°27'5.	
α (sans champ)........ β (avec »)........	128°18',5 128 17,3	308°17',4 308 16,2	38°20',5 38 19,3	218°20',4 218 19,3	128°20',6 128 21,4	308°20',6 308 21,6	38°20',6 38 21,4	218°,20 218,21
β — α..................	—1',2	—1',2	—1',2	—1',1	+0',8	+1',0	+0',8	+1'
Moyennes........	—1',2				+0',9			
|φ|..........	1',05/0,80 = 1',3							

Le quart d'onde de quartz est assez loin d'être exact pour la radiation 4054 Å, la différence de phase entre ses vibrations privilégiées étant alors $\theta = 53°,5$. Cette inexactitude n'a pas d'importance pour la mesure d'une faible ellipticité; il suffit de calculer cette ellipticité par la formule $\varphi = \frac{(\beta - \alpha)}{\sin\theta}$, avec ici $\sin\theta = 0{,}80$ (²). On voit que la biréfringence électrique est environ huit fois plus forte pour les radiations 2699-2754 que pour la radiation 4054 Å. La biréfringence étant positive pour cette dernière radiation, elle est négative pour les radiations ultraviolettes.

Nous avons tenu à vérifier directement le signe de cette biréfringence négative. A cet effet, nous avons mis à la place de la cellule de Kerr un parallélépipède de flint dont la biréfringence par compression avait été étudiée autrefois par l'un de nous [9]. Avec le polariseur à l'azimut 310°, et le quart d'onde à 99°, une compression de 0,25 kg : mm² donne, pour $\lambda = 4\,054$ Å et pour une épaisseur de 4 mm, une biréfringence $\beta - \alpha$ de — 16°54'. Mais cette mesure correspond à une direction de compression verticale, alors que le champ électrique de notre cellule de Kerr est horizontal; la biréfringence électrique du sulfure de carbone pour les radiations 2699-2754 est donc de même signe que celle du verre comprimé; elle est négative.

(²) Cette correction n'a pas été faite dans la Note publiée le 20 avril 1942 aux *Comptes rendus* et les chiffres donnés dans cette Note pour la constante de Kerr doivent être remplacés par ceux que nous donnons ici.

Seconde série de mesures. — La cellule qui avait servi aux mesures précédentes était collée depuis plus d'un an. Pour être sûrs que les tensions

internes dues au séchage de la gomme arabique n'avaient pas influencé les mesures, nous l'avons décollée, puis recollée, et nous avons vérifié que, jusqu'à une valeur de 20 000 V du potentiel appliqué, la biréfringence était proportionnelle, aux erreurs de mesure près, au carré de ce potentiel. Les mesures définitives ont été faites, comme précédemment, avec une différence de potentiel de 14 000 V. Comme elles ont été faites dans de parfaites conditions de stabilité de l'amplificateur, il nous a été possible d'augmenter le courant photoélectrique en augmentant le potentiel appliqué à la cellule. Nous avons pu alors rétrécir les fentes du monochromateur de façon à séparer les deux raies 2699 et 2754 Å, ce qui était obtenu en réduisant à 4 mm la largeur de l'image de ces fentes qui se forme sur le diaphragme de l'analyseur.

Nous avons conduit les calculs de façon à éviter l'interpolation graphique qui donne les azimuts α et β; seule importe la différence $\beta - \alpha$, qui est la distance horizontale des deux droites de la figure 2 correspondant à une mesure, et il y a intérêt à la déduire le plus simplement possible de la distance verticale de ces droites; c'est en effet cette distance qui est donnée directement par la mesure, puisque, pour chacun des azimuts utilisés de l'analyseur, nous mesurons, sans rien déplacer, la déviation balistique d' avec champ et la déviation balistique d sans champ. Nous faisons donc la moyenne de toutes les différences $d' - d$, et nous obtenons $\beta - \alpha$ en la divisant par la pente de la droite; cette pente $\frac{(d_1 - d_2)}{(\alpha_1 - \alpha_2)}$ se déduit de la mesure des déviations balistiques d_1 et d_2 pour les deux azimuts extrêmes α_1 et α_2 utilisés. Les erreurs de graduation et de lecture du cercle divisé de l'analyseur n'interviennent que dans cette évaluation de la pente, et comme elles portent sur une différence d'azimut de plusieurs degrés, leur effet est certainement négligeable.

Voici un exemple pris au hasard de deux mesures faites pour la raie 2 699 Å.

TABLEAU IV.

Azimut de l'analyseur.	Azimut du quart d'onde. 98° 32'. $d' - d$.	98° 32'. d.	8° 31'. $d' - d$.	8° 31'. d.
126°30	—3,6	—50,4	+3,7	—49,5
127	—3,8		+4,3	
127,30	—4,5		+4,2	
128	—4,2		+4,1	
129	—4,5		+3,8	
129,30	—4		+3,5	
130	—4,5		+3,6	
130,30	—4,5	+36,5	+4	+35,5
Moyennes	—4,2		+3,9	
$d_1 - d_2$		86,9		85
$\beta - \alpha = \frac{-(d' - d)(\alpha_1 - \alpha_2)}{d_1 - d_2}$	$\frac{4,2 \times 240}{86,9} = +11',6$		$-\frac{3,9 \times 240}{85} = -11',0$	

TABLEAU V.

Azimut du quart d'onde.. Azimut moyen de l'analyseur	Raie 2699. 98° 32'. 128° 30'.	98° 32'. 308° 30'.	8° 31'. 128° 30'.	8° 31'. 308° 30'.	Raie 2754. 98° 32'. 128° 30'.	98° 32'. 308° 30'.	8° 31'. 128° 30'.	8° 31'. 308° 30'.
$d' - d$ (en mm)	— 4,2	— 4,25	+ 3,9	+ 3,8	—4,25	—4,0	+4,0	+4,0
$\beta - \alpha$ (en minutes)	+11,6	+11,5	—11,0	—10,5	+9,7	+9,2	—9,4	—8,8
$\lvert \varphi \rvert$	11',15				9',3			

Chacune des valeurs de $d' - d$ est la moyenne de 20 lectures, et la valeur définitive est la moyenne des valeurs obtenues pour huit azimuts différents; l'erreur sur cette valeur définitive ne doit pas être supérieure à 1/4 de millimètre, ce qui correspond à une erreur inférieure à 30 sec sur φ. La précision étant supérieure à celle de la première série, nous n'avons fait les mesures que pour une seule position du polariseur, celle qui correspond à 310°. Le tableau V donne les résultats obtenus.

On voit que l'erreur sur les moyennes définitives est vraisemblablement inférieure à 30 sec.

Pour la raie 4054 la sensibilité étant plus grande, les valeurs de $d' - d$ sont de l'ordre de 15 mm; leur dispersion est deux à trois fois plus grande que celle des nombres du Tableau IV, de sorte qu'on peut admettre que chaque valeur de $d' - d$ est déterminée à environ 0,5 mm près, soit une erreur relative de 1/30e. La pente de la droite est calculée sur une différence d'azimuts $\alpha_1 - \alpha_2$ de 10 min, ce qui correspond à une différence $d_1 - d_2$ de l'ordre de 170 mm; les lectures du cercle divisé étant faites à 15 sec près, il peut y avoir sur cette pente une erreur relative de 1/20e, de sorte que l'erreur relative totale sur $\beta - \alpha$ est de l'ordre de 1/12e. Les mesures, faites chaque fois pour une seule position de l'analyseur, ont donné les résultats suivants.

Tableau VI.

Azimut du polariseur.....	310°.		40°.	
Azimut du quart d'onde...	99° 20'.	9° 20'.	99° 20'.	9° 20'.
$d' - d$ (en mm)......	+13,4	−15,4	−16,8	+16,0
$\beta - \alpha$ (en minutes)...	+ 0,77	+ 0,91	+ 1,06	+ 0,90
$\lvert\varphi\rvert = \dfrac{\lvert\beta - \alpha\rvert}{\sin\theta}$.....	$\dfrac{0,91}{0,80} = 1',14$			

L'erreur sur la valeur de φ est vraisemblablement inférieure à 1/10e de minute.

Résumé et conclusion. — La dispersion de la biréfringence électrique du sulfure de carbone dans le spectre visible a été déterminée par Hagenow [10] en 1908 de 4300 à 7000 Å, par Mac Comb [11] en 1909 de 4400 à 6600 Å, et par Lyon [12] en 1925 de 4600 à 5600 Å; toutes ces mesures donnent pour les rapports de dispersion des résultats très concordants. Si l'on admet pour le rapport des biréfringences pour les deux raies 4358 et 5461 Å la valeur 1,38 qui résulte des mesures de Hagenow et de Mac Comb, et pour la constante de Kerr pour la raie 5461 la valeur 3,63 donnée par Chaumont [13], on trouve pour la raie 4358 la valeur de la constante de Kerr $B = 5,02.10^{-7}$ u. é. s. C. G. S.

La dispersion entre 4358 et 3660 Å a été étudiée par Schiltz en 1938 avec les mêmes appareils que ceux que nous avons utilisés. Le tableau VII donne les ellipticités qu'il a mesurées et les valeurs correspondantes de la constante de Kerr, calculées à partir de celle que nous venons de donner pour 4358 Å.

Tableau VII.

Longueur d'onde (Å).	Ellipticité mesurée.	Constante de Kerr.
4358.........	3',5"	$5,02.10^{-7}$
4054.........	3,50	6,2 »
3660.........	4,36	7,5 »

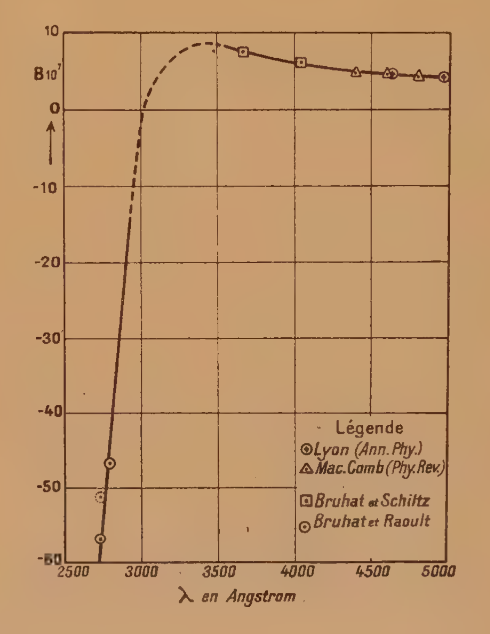


Fig. 3.

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons nous-mêmes obtenus, et donne les valeurs de la constante de Kerr calculées pour les diverses radiations utilisées, en admettant pour $\lambda = 4054$ la valeur $B = 6,2.10^{-7}$ u. é. s. C. G. S.

Longueur d'onde (Å).	Ellipticité mesurée.	Constante de Kerr.
4054.........	$+ 1',2_2 \pm 0',1$	$+ 6,2.10^{-7}$
2754.........	$- 9,3 \pm 0,5$	$-47 \ .10^{-7} \pm 3.10^{-7}$
2699.........	$-11,1_5 \pm 0,5$	$-57 \ .10^{-7} \pm 3.10^{-7}$

Les résultats des mesures d'ellipticité sont également représentés par la figure 3, où l'on a tracé en trait plein la courbe de dispersion de la biréfringence électrique dans le spectre visible. On voit qu'il n'est pas douteux que la constante de Kerr du sulfure de carbone a des signes différents des deux côtés de la bande d'absorption située vers 3300 Å, et que sa dispersion doit avoir une allure semblable à celle que figure la courbe ponctuée, analogue à celle de la dispersion, au voisinage d'une bande d'absorption, de l'indice de réfraction ou du pouvoir rotatoire naturel.

Manuscrit reçu le 20 avril 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] R. Guillien, *Ann. de Phys.*, 1937, **8**, p. 555.
[2] G. Bruhat et M. Pauthenier, *Journ. de Phys.*, 1925, **6**, p. 287.
[3] J. Schiltz, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1939.
[4] G. Bruhat et M. Pauthenier, *Journ. de Phys.*, 1925, **6**, p. 36.
[5] *Revue d'Optique*, 1938, **17**, p. 362.
[6] G. Bruhat et L. Weil, *Revue d'Optique*, 1936, **15**, p. 94.
[7] G. Bruhat et A. Guinier, *Revue d'Optique*, 1933, **10**, p. 396.
[8] G. Bruhat, A. Blanc-Lapierre, J. Schiltz et G. Raoult, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, p. 615.
[9] G. Bruhat et J. Thouvenin, *Journal de Physique*, 1932, **3**, p. 1.
[10] C. Hagenow, *Phys. Rev.*, 1908, **27**, p. 336.
[11] H. E. Mac Coulomb, *Phys. Rev.*, 1909, **29**, p. 525.
[12] Lyon, *Ann. Phys.*, 1915, **46**, p. 758.
[13] L. Chaumont, *Ann. de Phys.*, 1916, **5**, p. 18.

PRÉPARATION DE SUBSTANCES LUMINESCENTES PARTICULIÈREMENT SENSIBLES A L'ACTION DES CHAMPS ÉLECTRIQUES.

Par MM. G. DESTRIAU et J. SADDY.
Laboratoire de Physique du P. C. B. de la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Les auteurs montrent qu'il y a intérêt à supprimer l'addition fusible dans la préparation des substances s'illuminant facilement sous l'action des champs électriques et cela, peut-être, en conséquence d'une diminution de la conductibilité au voisinage des centres phosphorogènes. Les meilleurs produits obtenus jusqu'ici sont des mélanges à 75 pour 100 de Zn O et à 25 pour 100 de S Zn activés par du cuivre (1/500 du poids de S Zn). On montre enfin que l'effet optimum est obtenu avec des cellules électrophotoluminescentes d'épaisseur aussi faible que possible.

Introduction. — L'un de nous a déjà signalé depuis quelques années que sous l'action des champs électriques variables, il était possible de provoquer l'illumination de la plupart des substances photoluminescentes, et ses travaux dans ces dernières années se sont principalement attachés à déterminer les diverses particularités du phénomène. Les substances se montrent toutefois très inégalement sensibles; ainsi, en opérant avec des champs sinusoïdaux à la fréquence industrielle de 50 p/sec, certains sulfures de zinc et même certaines willémites naturelles présentent un seuil de luminescence visible pour des valeurs du champ de l'ordre de 5000 V efficaces par centimètre, correspondant, pour des cellules facilement réalisables de 8/100e de millimètre d'épaisseur, à une différence de potentiel entre les électrodes de 40 V seulement. En dehors de ces cas limites avantageux la plupart des substances exigent des champs bien plus intenses, 10 et parfois 20 fois plus élevés.

On conçoit l'intérêt que présente la recherche de substances très sensibles; outre l'intérêt purement scientifique présenté par une étude plus commode du phénomène, il n'est pas exclu d'espérer quelques applications pratiques.

Épaisseur optimum des cellules électrophotoluminescentes. — Le phénomène s'observe en enrobant la substance luminescente dans une pellicule d'huile isolante disposée elle-même entre deux électrodes conductrices dont l'une est transparente. Dans cette étude, où nous désirions obtenir de belles luminescences, il était naturel de rechercher s'il n'existe pas une couche sensible d'épaisseur optimum. Plus, en effet, la couche luminescente est épaisse et plus, dans certaines limites, on peut espérer, pour une même valeur du champ, une brillance élevée; par contre, pour une même valeur de la différence de potentiel, le champ intérieur, donc l'émission par unité de volume, décroissent

lorsque l'épaisseur de la cellule croît : il y a là deux actions opposées.

Supposons d'abord que la substance sensible soit complètement incorporée dans l'isolant et soit μ le coefficient d'absorption moyen de la pellicule ainsi constituée, soient de même ε l'épaisseur de la pellicule et V la différence de potentiel efficace appliquée.

Le flux lumineux élémentaire $d\Phi_0$ émis par unité de surface d'une couche mince d'épaisseur dx à la profondeur x est, d'après la loi d'émission en électrophotoluminescence, de la forme

$$d\Phi_0 = a\mathcal{E}^2 e^{-\frac{b}{\mathcal{E}}} dx,$$

$\mathcal{E}$ champ électrique $= \frac{V}{\varepsilon}$, a et b deux constantes

$$d\Phi_0 = a \frac{V^2}{\varepsilon^2} e^{-\frac{b}{V}\varepsilon} dx$$

et, par suite, le flux émergeant $d\Phi$ est donné par l'expression

$$d\Phi = e^{-\mu x} d\Phi_0.$$

Le flux lumineux total émergeant Φ émis par unité de surface de la cellule est donc

$$\Phi = a \frac{V^2}{\varepsilon^2} e^{-\frac{b}{V}\varepsilon} \int_0^\varepsilon e^{-\mu x} dx,$$

$$\Phi = \frac{a}{\mu} \frac{V^2}{\varepsilon^2} e^{-\frac{b}{V}\varepsilon} (1 - e^{-\mu\varepsilon}).$$

Ce flux est évidemment fonction de V et de ε. Cherchons la valeur optimum de ε pour une différence de potentiel donnée, nous obtenons

$$\frac{d\Phi}{d\varepsilon} = \frac{aV^2}{\mu} \frac{\left(\frac{b\varepsilon}{V} + 2\right) e^{-\left(\mu + \frac{b}{V}\varepsilon\right)}}{\varepsilon^3} \left[\left(1 + \frac{\mu\varepsilon}{\frac{b\varepsilon}{V} + 2}\right) - e^{\mu\varepsilon}\right].$$

Le crochet est toujours négatif car

$$e^{\mu\varepsilon} > 1 + \mu\varepsilon$$

et

$$1 + \frac{\mu\varepsilon}{\frac{b\varepsilon}{V} + 2} < 1 + \mu\varepsilon.$$

Φ est donc une fonction régulièrement décroissante de ε, si bien qu'il y a intérêt à réaliser des pellicules aussi minces que possible. On est ainsi naturellement conduit à n'opérer que sur des couches monocristallines aussi régulières que possible, de manière à réduire les intervalles entre les cristaux.

Si la substance sensible n'est que partiellement incorporée à l'isolant, ce qui est notamment le cas lorsqu'on utilise une lamelle de protection de mica d'épaisseur constante h, le calcul fournit immédiatement

$$\Phi = \frac{a}{\mu} V^2 e^{-\frac{b}{V}h} \frac{e^{-\frac{b}{V}\varepsilon}(1 - e^{-\mu\varepsilon})}{(h+\varepsilon)^2},$$

d'où

$$\frac{d\Phi}{d\varepsilon} = \frac{a}{\mu} V^2 e^{-\frac{b}{V}h} \frac{\left[\frac{b}{V}(h+\varepsilon) + 2\right] e^{-\left(\mu + \frac{b}{V}\right)\varepsilon}}{(h+\varepsilon)^3} \times \left[1 + \frac{\mu(h+\varepsilon)}{\frac{b}{V}(h+\varepsilon) + 2} - e^{\mu\varepsilon}\right],$$

μ et ε sont faibles et, par suite, pour V élevé (excitation intense) $\frac{d\Phi}{d\varepsilon}$ s'annule pour une valeur de ε voisine de h; pour une valeur de V plus faible, l'optimum de ε croît légèrement au-dessus de cette valeur. Donc, en gros, on peut dire que si la pellicule sensible est protégée par une épaisseur h de mica, son épaisseur optimum est de l'ordre de h. On est finalement conduit, dans l'une ou l'autre des éventualités envisagées, à confectionner des cellules sensibles très minces.

Nous nous sommes tenus ici à la confection de cellules protégées par une lamelle de mica; elles se préparent plus rapidement et l'utilisation de la même lamelle permet d'obtenir une plus grande régularité dans l'épaisseur totale des cellules (8/100e de millimètre d'épaisseur). Pour des réalisations pratiques. nous envisageons au contraire d'enrober les substances sensibles dans des résines méthylacryliques ou polymères du styrolène, ce qui permettrait d'atteindre des épaisseurs plus faibles et partant des émissions plus intenses.

Préparation des substances sans addition fusible. — Les sulfures de zinc luminescents peuvent être obtenus à partir du sulfure pur auquel on ajoute l'impureté phosphorogène, par exemple le cuivre, sous forme de sel soluble en solution. La bouillie ainsi obtenue est séchée puis portée au four à 1200° pendant 1 h. Pour avoir des substances douées d'une belle phosphorescence, on doit ajouter à la pâte, avant dessiccation, 2 à 3 pour 100 d'une substance, ClNa par exemple, dite « addition fusible ». Le rôle de cette substance a fait l'objet d'un grand nombre de recherches, il semble qu'il faille lui attribuer la formation de complexes dans lesquels se trouve engagé le phosphorogène.

Le nombre de variables est élevé, toutefois il a été remarqué, dès l'origine, que les substances douées des plus belles phosphorescences n'étaient pas nécessairement celles qui étaient les plus sensibles à l'action des champs électriques et même certaines substances sensibles sont peu ou presque pas phosphorescentes. Par ailleurs il ne faut pas perdre de vue que c'est le champ intérieur qui est seul actif, or ce champ intérieur peut être nettement inférieur au champ extérieur appliqué si la substance

est tant soit peu conductrice, même localement autour du centre phosphorogène qui se trouve ainsi protégé par une véritable cage de Faraday; le calcul du champ actif a été réalisé dans une publication précédente [1]. Il nous a précisément semblé que l'addition fusible, nécessaire à l'obtention de belles substances phosphorescentes, devait par contre produire une conductibilité appréciable et néfaste, d'après ce que nous avons vu, pour l'excitation par les champs électriques.

Ces considérations nous ont conduits à préparer des substances sans addition fusible. Dans ces conditions le produit est assez hétérogène, assez luminescent en surface mais peu en profondeur; la sensibilité aux champs électriques est de même plus forte pour les cristaux des couches superficielles. On améliore le produit en mélangeant intimement les diverses couches et recommençant une cuisson, on peut même opérer une troisième cuisson après nouveau mélange, et ainsi de suite. Cette sensibilité superficielle nous a fait penser à une action possible de l'oxygène de l'air qui produirait dans les cristaux des hétérogénéités dues à la présence d'oxysulfures. Nous avons donc opéré en couches minces pour faciliter l'oxydation du produit au cours de la cuisson. D'une manière générale les substances obtenues sont déjà assez sensibles à l'action des champs électriques; la sensibilité s'améliore à la deuxième cuisson puis à la troisième, mais au delà la sensibilité décroît.

Nous nous sommes donc astreints dans nos premiers essais à faire varier seulement la teneur en cuivre et nous déterminions la sensibilité moyenne de la masse après trois cuissons. La sensibilité était repérée par le champ, en volts efficaces par centimètre, nécessaire pour produire le seuil de luminescence visible. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Teneur en Cu par rapport au poids total de SZn.	Seuil de luminescence en V. efficaces par cm.
0 (traces involontaires de Cu)..	67.10^3
1/250 000	22
1/100 000	25
1/ 50 000	32
1/ 20 000	32
1/ 12 000	25
1/ 7 500	28
1/ 5 000	19
1/ 2 500	11
1/ 1 500	11
1/ 1 000	17
1/ 500	11

Il est difficile de traduire l'ensemble de ces résultats par un seul graphique, les concentrations en cuivre variant de 1/250 000 à 1/500, c'est-à-dire dans la proportion de 1 à 500. La figure 1 fournit les

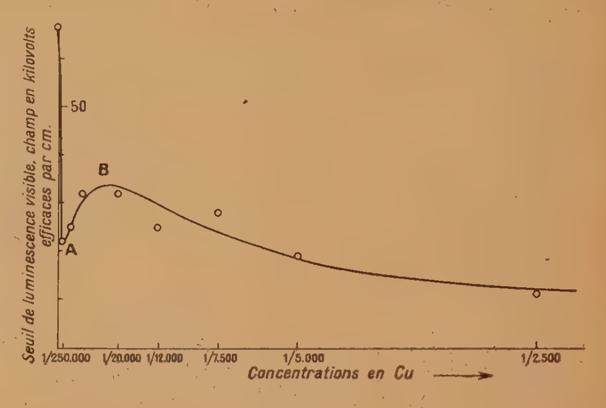


Fig. 1.

résultats pour les concentrations inférieures à 1/2500. On obtient une meilleure représentation en portant en abscisses le logarithme décimal de la concentration en cuivre, ou plus exactement, par une translation, la quantité $6 + \log c$ (*fig.* 2).

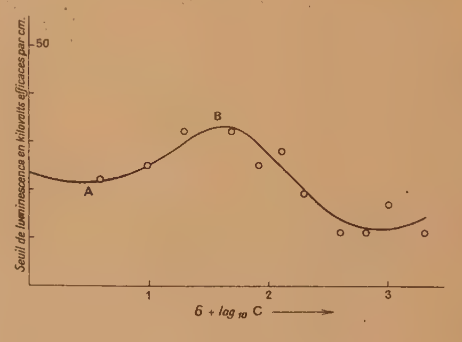


Fig. 2.

La sensibilité de la substance ne varie pas régulièrement, on trouve d'abord un premier minimum relatif du seuil (maximum relatif de sensibilité) pour une concentration de 1/250 000e de cuivre (point A), puis un maximum relatif en B pour la concentration de 1/20 000e; à partir de cette concentration le seuil de tension nécessaire décroît et il paraît peu variable entre 1/2500e et 1/500e de Cu. L'allure de ces courbes paraît assez tourmentée, on se serait attendu plutôt à une courbe régulière ne présentant qu'un seul minimum, mais il faut tenir compte aussi des variations de conductibilité qui viennent modifier le champ agissant, le minimum relatif de sensibilité au point B doit être vraisemblablement la conséquence d'une conductibilité particulièrement élevée autour des centres luminogènes.

La vérification expérimentale de cette hypothèse reste aléatoire car il s'agit non pas de la conductibilité moyenne du cristal, mais seulement d'une conductibilité locale à proximité des centres luminogènes. On peut toutefois se rendre facilement compte de la présence possible des deux maxima de sensibilité et du minimum. L'émission d'électrophotoluminescence est, nous l'avons vu, de la forme

$$\mathcal{B} = a\mathcal{E}^2 e^{-\frac{b}{\mathcal{E}}},$$

c'est-à-dire en première approximation, en négligeant les variations de $\mathcal{E}^2$ devant celles de l'exponentielle

$$\mathcal{B} = a' e^{-\frac{b}{\mathcal{E}}}.$$

b est une fonction de la concentration c en cuivre qui doit nécessairement présenter un minimum (concentration optimum), pareillement la résistivité ρ est une fonction de cette concentration qui présente elle-même un minimum pour une valeur de c différente. Or, il a été montré dans une publication antérieure (*loc. cit.*) que le champ agissant $\mathcal{E}$ se trouve relié au champ extérieur appliqué $\mathcal{E}_0$ par la relation

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_0}{\sqrt{1 + \frac{1}{\nu^2 k^2 \rho^2}}},$$

ν, fréquence;
K, pouvoir inducteur spécifique.

Si ρ est suffisamment faible on a sensiblement

$$\mathcal{E} \# \frac{\nu K \rho}{2} \mathcal{E}_0,$$

c'est-à-dire

$$\mathcal{B} = a' e^{-\frac{2}{\nu K}\frac{b}{\rho}\frac{1}{\mathcal{E}_0}}.$$

La sensibilité apparente de la substance se trouve ainsi caractérisée par le rapport $y = \frac{b}{\rho}$, or

$$\frac{dy}{dc} = \frac{b}{\rho}\left(\frac{db}{dc} - \frac{d\rho}{dc}\right)$$

et cette dérivée s'annule pour trois concentrations c_1, c_2, c_3 (*fig.* 3) si les courbes représentatives des variations de b et de ρ en fonction de c, bien que ne présentant qu'un seul minimum, ont l'aspect indiqué, c'est-à-dire si l'une au moins présente deux points d'inflexion.

Les résultats ci-dessus concernent, nous l'avons dit, des produits ayant subi trois cuissons; on obtient des courbes identiques mais plus élevées avec les produits n'ayant subi que deux ou même qu'une seule cuisson. A titre d'exemple, pour la concentration de 1/2500 en cuivre, nous obtenons les seuils d'excitation suivants :

Après 1 cuisson...... 23.10^3 V efficaces par cm
» 2 » ...... 19 » » »
» 3 » ...... 11 » » »

et pour la concentration de 1/7500 :

Après 1 cuisson...... 45.10^3 V efficaces par cm
» 2 » ...... 34 » » »
» 3 » ...... 28 » » »

Par ailleurs nous avons essayé d'apporter le cuivre non plus sous forme de sulfate mais sous forme de nitrate; les seuils obtenus sont les mêmes.

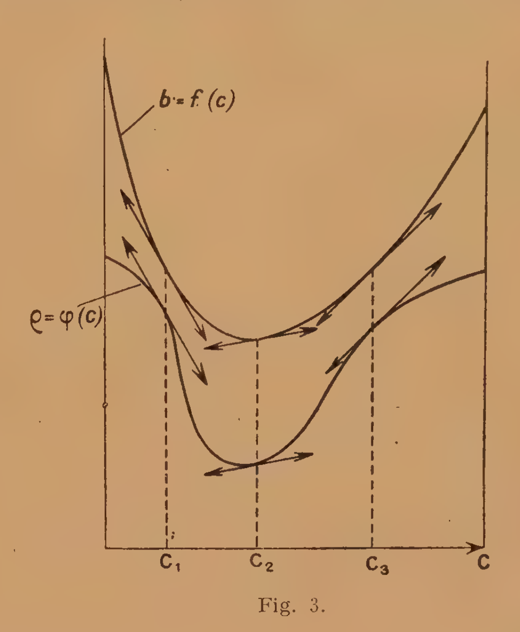


Fig. 3.

L'inconvénient de la préparation des substances précédentes réside surtout dans la nécessité de répéter plusieurs cuissons avec l'obligation de bien mélanger la masse avant chacune d'elle, en outre cette action superficielle de l'oxygène de l'air nous paraît peu propice à la réalisation de substances de composition absolument bien définie. M. Maurice Curie nous a suggéré d'apporter l'oxygène nécessaire en chauffant au four un mélange de sulfure et d'oxyde de zinc; la cuisson s'opère alors à l'abri de l'air et en une seule fois; on obtient en 1 h à 1200° des produits homogènes peu phosphorescents mais très sensibles aux champs électriques. Nous obtenons par exemple avec la même teneur en cuivre (1/2500) par rapport au poids de SZn.

ZnO (%).	SZn (%).	Seuil d'excitation en V efficaces par cm.
0	100	23.10^3
10	90	20
25	75	18
50	50	6
75	25	6,2
90	10	5,6
100 — ε	ε	9

Ces résultats sont traduits par la courbe de la figure 4, les meilleurs produits sont donc obtenus avec des teneurs en ZnO comprises entre 50 et 90 pour 100 et nous remarquons que l'oxyde pur, bien moins luminescent que le sulfure pur, est cependant plus sensible à l'action du champ.

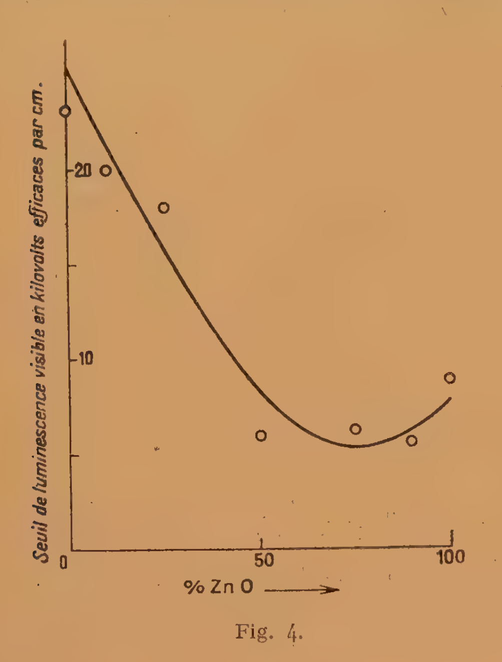


Fig. 4.

En nous limitant aux mélanges à 75 pour 100 d'oxyde de zinc et à 25 pour 100 de sulfure de zinc, nous avons modifié la teneur en cuivre; la sensibilité des substances obtenues varie relativement peu pour des teneurs en cuivre variant de 1/100 à 1/2500 du poids de SZn; l'optimum a lieu pour une teneur de 1/500; le seuil de luminescence visible se produit alors avec un champ de 3500 V efficaces par centimètre, ce qui correspond à une tension efficace de 28 V seulement pour une cellule de 8/100 de millimètre d'épaisseur. Cette substance est la plus sensible que nous ayons obtenue jusqu'ici.

Nous avons tenté divers essais avec les mélanges de SZn et d'oxydes divers, magnésie et oxyde de glucinium; nous avons de même remplacé le cuivre par le manganèse. Tous ces produits sont moins sensibles; bien que susceptibles malgré tout d'être avantageusement utilisés pour l'étude de l'électrophotoluminescence.

Conclusion. — On obtient des substances susceptibles de s'illuminer facilement par l'action des champs électriques variables en supprimant l'addition fusible, les produits obtenus sont de ce fait peu phosphorescents. La substance la plus remarquable préparée jusqu'ici fut obtenue par calcination à 1200° pendant 1 h d'un mélange à 75 pour 100 de ZnO et de 25 pour 100 de SZn contenant en cuivre 1/500 de son poids en SZn. Il n'est pas exclu d'espérer pouvoir préparer un jour avec d'autres mélanges et d'autres phosphorogènes des substances plus sensibles encore. Enfin l'incorporation directe de ces substances à des isolants plastiques doit permettre la préparation de cellules plus minces susceptibles de s'illuminer pour des tensions toujours plus faibles, si bien qu'en dehors de l'intérêt purement scientifique de ces recherches il n'est pas impossible qu'on puisse obtenir un jour des résultats pratiques intéressants. La confection de cellules électrophotoluminescentes de grande brillance permettra l'étude du rendement, lequel paraît vraisemblablement élevé. Nous avons montré que pour ces réalisations il est nécessaire d'opérer sur des cellules d'épaisseur aussi faible que possible.

Manuscrit reçu le 24 juillet 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] G. Destriau, *Journal de Chim. Phys.*, 1937, **34**, p. 462.

Autres publications sur le sujet :

G. Destriau, *Journal de Chim. Phys.*, 1937, p. 117 et 327; *Trans. Faraday Soc.*, 1939, p. 227; *C. R. Acad. des Sciences*, 1939, **209**, p. 36; 1940, **211**, p. 555; *Journal de Phys.*, 1943, p. 32 et 77.

G. Destriau et P. Loudette, *C. R. Acad. Sciences*, 1939, **208**, p. 891; *Journal de Phys.*, 1940, p. 51.

G. Destriau et L. Robert, *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, p. 318.

ANALYSE DIMENSIONNELLE ET SYSTÈMES D'UNITÉS COHÉRENTS

Par Jean VILLEY.

Sommaire. — L'analyse dimensionnelle ne permet de rejeter comme inadmissible une loi non homogène — et corrélativement de faire des prévisions relatives à la forme des lois physiques possibles — que si l'on est certain d'avoir réussi à constituer un système d'unités *cohérent*.

On ne peut espérer aboutir à un système cohérent que si l'on évite, dans les équations d'origine expérimentale utilisées pour définir les unités dérivées, toute erreur par omission consistant à oublier de faire figurer dans la loi l'une des grandeurs physiques qui doivent logiquement y intervenir.

Le système électrostatique des unités électriques, basé rationnellement sur l'équation des forces électrostatiques de Coulomb, attribue à la charge électrique des dimensions qui rendent invariante la loi des forces électromagnétiques élémentaires, à condition qu'on y fasse figurer la vitesse $\mathcal{V}$ de la lumière qui doit rationnellement y intervenir.

Le système électromagnétique lui attribue des dimensions différentes, parce qu'il oublie de faire figurer $\mathcal{V}$ dans l'expression de la loi élémentaire. Ces dimensions ne permettent pas d'écrire la loi de Coulomb sous une forme invariante.

Le système électromagnétique d'unités n'est pas un système cohérent. Le système électrostatique apparaît cohérent, jusqu'à constatation contraire.

1. Les bases de l'analyse dimensionnelle. — Des divergences d'opinion profondes subsistent en ce qui concerne la signification et les possibilités de l'analyse dimensionnelle.

Il doit être bien entendu d'abord qu'elle donne seulement des conclusions directes négatives, en rejetant comme inadmissibles *a priori* des lois qui ne respecteraient pas l'homogénité.

Mais cela n'exclut pas qu'on puisse dans certains cas en tirer des conséquences positives. Par exemple, si l'on sait pertinemment qu'il existe une loi reliant un certain nombre de grandeurs physiques données G_1, G_2, G_3, ..., et si les considérations d'homogénéité permettent d'exclure *a priori* toutes les relations que l'on peut imaginer entre ces grandeurs *sauf une*, on sera en droit de conclure que la loi cherchée doit avoir *a priori* cette forme, seule admissible.

C'est l'aspect positif de l'analyse dimensionnelle.

L'objection que lui opposent ses adversaires semble à première vue péremptoire lorsqu'ils la formulent comme suit. Puisque les définitions des unités dérivées sont arbitraires, comment serait-il possible de prévoir des résultats objectifs par des raisonnements basés sur les dimensions qu'on leur a ainsi attribuées arbitrairement.

L'argument serait sans réplique si la prémisse était exacte. Mais c'est là que l'on trouvera le nœud de la controverse. La liberté dont on use dans la définition des unités dérivées n'est pas la fantaisie qui justifierait le qualificatif d'arbitraire. On y applique, plus ou moins explicitement, ou même plus ou moins inconsciemment, des règles qui ont justement pour effet d'ouvrir à l'analyse dimensionnelle les possibilités auxquelles elle prétend.

L'analyse dimensionnelle suppose, comme point de départ, qu'on ait su constituer un système d'unités convenable, que nous appellerons un système *cohérent*. Tous les malentendus de ce débat viennent de ce que les partisans de l'analyse dimensionnelle négligent d'expliciter cette restriction.

La recherche d'un tel système apparaît un but aussi raisonnable que désirable. En effet, les lois physiques ont une signification absolue, qui n'a rien à voir avec une modification arbitraire de la grandeur des unités fondamentales. Il est donc tout à fait vraisemblable que, en s'y prenant bien, on doit pouvoir réussir à constituer un système d'unités tel que les équations qui expriment ces lois ne soient pas altérées lorsque l'on modifie la grandeur des unités fondamentales. Nous exprimerons succinctement ce résultat en disant que ces équations sont *invariantes*.

La constitution d'un système d'unités comporte d'une part le choix de certaines grandeurs fondamentales et de l'unité arbitrairement adoptée pour chacune d'elles; d'autre part la définition des unités de toutes les autres espèces de grandeurs physiques au moyen de lois expérimentales simples qui les relient aux grandeurs fondamentales. Chacune de ces dernières unités, dites *unités dérivées*, se trouve alors déterminée lorsque l'on a choisi les unités fondamentales et le coefficient de proportionnalité qui relie, dans la loi expérimentale choisie, la mesure de la grandeur considérée à la combinaison convenable des mesures de grandeurs antérieurement définies.

Sans aborder la discussion fort délicate du nombre des unités fondamentales, sur laquelle nous reviendrons au sujet de la loi de gravitation, nous prendrons comme un fait d'expérience que l'on a constitué des systèmes d'unités, en apparence très rationnels, basés sur trois grandeurs fondamentales, et nous adopterons, comme tout le monde, la longueur, la masse et le temps.

2. **Symboles dimensionnels.** — Nous examinerons d'un peu plus près la définition des unités dérivées.

Une observation d'une importance fondamentale s'impose immédiatement à l'attention. Toutes les lois expérimentales que l'on utilise pour ces définitions revêtent une forme simple que l'on peut caractériser comme suit. La mesure de chaque nouvelle grandeur introduite se présente comme proportionnelle à une expression monome égale au produit de puissances, positives ou négatives [1], de mesures de grandeurs antérieurement définies, ce qui s'écrit

$$G = K G_1^{\alpha} G_2^{\beta} G_3^{\gamma} \ldots. \tag{1}$$

Mais, la même observation s'appliquant aux grandeurs antérieurement définies G_1, G_2, G_3, ..., on remonte de proche en proche aux unités fondamentales et l'on peut écrire

$$G = k L^x M^y T^z, \tag{2}$$

L, M et T étant les mesures d'une longueur, d'une masse et d'un temps convenablement choisis. Les exposants x, y et z sont déterminés, en fonction de ceux qui caractérisent de façon analogue chacune des grandeurs G_1, G_2, G_3, ..., par les relations

$$\left.\begin{aligned} x &= \alpha x_1 + \beta x_2 + \gamma x_3 + \ldots, \\ y &= \alpha y_1 + \beta y_2 + \gamma y_3 + \ldots, \\ z &= \alpha z_1 + \beta z_2 + \gamma z_3 + \ldots. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Les équations (1) et (2) définissent les *variations* de la mesure G correspondant à des variations réelles de cette grandeur, liées à des variations imposées aux grandeurs G_1, G_2, G_3, ..., c'est-à-dire aussi aux grandeurs L, M, T auxquelles aboutit leur définition; la mesure varie alors si l'on ne modifie pas la grandeur des unités fondamentales.

A ces *variations réelles* de la mesure G, nous opposerons ses *altérations* produites, lorsque, les grandeurs en cause restant invariables, on modifie la grandeur des unités fondamentales. Alors, si les mesures de longueurs, de masses et de temps sont altérées dans les rapports $[L]$, $[M]$ et $[T]$, c'est-à-dire si l'on prend les unités fondamentales $[L]$, $[M]$ et $[T]$ fois plus petites, la mesure de la grandeur G sera altérée dans le rapport

$$[G] = [L]^x [M]^y [T]^z; \tag{4}$$

autrement dit, l'unité de la grandeur G deviendra $[G]$ fois plus petite.

Cette expression (4) définit ce que l'on appelle le *symbole dimensionnel* de la grandeur G par rapport aux unités fondamentales.

Sans prétendre chercher les raisons profondes de cette forme très particulière des lois expérimentales utilisées pour définir les unités dérivées, nous noterons que c'est elle qui rend très facile la mise en œuvre de l'analyse dimensionnelle, au moins pour toutes les lois physiques présentant cette même forme simple et que nous envisagerons seules.

Nous noterons qu'il nous est loisible d'introduire à notre gré, dans toute la mesure où cela pourra nous apparaître utile, des grandeurs fictives $\mathcal{G}$, définies *a priori*, à partir de grandeurs physiques G_1, G_2, G_3, ..., par des expressions analogues à l'expression (1) de la grandeur physique G. Nous pourrons les appeler des *combinaisons* des grandeurs G_1, G_2, G_3, ...

Une telle *combinaison* sera caractérisée par un symbole dimensionnel analogue au symbole (4), soit

$$[\mathcal{G}] = [L]^x [M]^y [T]^z. \tag{5}$$

3. **Équations invariantes.** — Parmi toutes les combinaisons que l'on peut ainsi former avec des grandeurs physiques G_1, G_2, G_3, ... données, celles qui satisfont aux conditions $x = y = z = 0$ ont cette propriété fort intéressante de rester inaltérées lorsque l'on change arbitrairement la grandeur des unités fondamentales : on les appelle des *invariants*. Les coefficients α, β, γ, ..., qui les déterminent, doivent satisfaire aux trois équations (3) dans lesquelles les premiers membres sont nuls. Nous les désignerons par le symbole $\mathcal{A}$.

Pour que l'équation qui exprime une loi physique reliant un certain nombre de grandeurs G_1, G_2, G_3, ..., soit invariante, il faut qu'on puisse l'écrire sous la forme d'une relation purement numérique $f(\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \ldots) = 0$ entre des invariants $\mathcal{A}_1$, $\mathcal{A}_2$, ..., formés au moyen de ces grandeurs.

La mécanique des fluides donne de nombreux exemples de telles relations écrites entre deux ou plusieurs invariants formés avec tout ou partie des grandeurs physiques en cause. Mais, dans la plupart des domaines de la physique classique, on se trouve pratiquement en présence de lois particulièrement simples de la forme

$$\mathcal{A} = \text{const.} \tag{6}$$

faisant intervenir un seul invariant $\mathcal{A}$ formé avec l'ensemble des grandeurs G en cause.

La constante du second membre est une caractéristique spécifique absolue de la loi étudiée, indépendante de la grandeur des unités fondamentales. Sa valeur numérique est déterminée par les valeurs choisies pour les coefficients numériques K intro-

[1] Ou éventuellement nulles; en général très simples.

duits dans les équations (1) qui servent à définir les unités dérivées.

Supposons maintenant que, pour traduire des observations expérimentales, ou une loi déduite de telles observations, on aboutisse à une équation qui ne soit pas invariante; par exemple de la forme $\mathcal{G} = \text{const.}$, $\mathcal{G}$ étant une combinaison de dimensions non nulles des grandeurs G_1, G_2, G_3, G_4 en cause. On aura alors à choisir entre deux conclusions :

1° Si l'on admet comme hors de discussion que le système d'unités utilisé est cohérent, la loi ainsi formulée est inadmissible, et l'on a fait une erreur qu'il faut dépister;

2° Si l'on est certain de n'avoir fait aucune erreur, on doit constater que le système d'unités employé n'est pas cohérent.

Il importe de remarquer que la relation écrite peut être rigoureusement conforme aux résultats expérimentaux qu'elle traduit sans que cela permette de rejeter *a priori* la première de ces deux alternatives. Il est possible par exemple qu'on ait oublié d'y faire figurer une grandeur physique, qui doit logiquement intervenir dans la loi en cause, mais dont le rôle ne s'est pas imposé à l'attention parce qu'elle ne variait pas au cours des expériences.

Si la grandeur ainsi oubliée a des dimensions non nulles, son absence détruit l'homogénéité de l'équation obtenue, qui est fausse bien qu'elle soit en accord avec les résultats qu'elle résume. Pour corriger cette erreur, il suffira alors d'introduire dans l'équation une puissance convenable de la mesure de la grandeur initialement oubliée.

S'il s'introduit une telle erreur par omission dans l'équation utilisée pour définir une unité dérivée, il en résultera non plus l'apparence de non homogénéité de cette équation, mais une erreur en ce qui concerne les dimensions qu'elle attribue à la grandeur ainsi définie. Ces dimensions sont en effet celles qui rendent homogène l'équation de définition.

De telles erreurs, faussant les dimensions des diverses grandeurs, empêcheraient évidemment d'aboutir à un système d'unités cohérent. Il faut donc les éviter avec le plus grand soin dans les équations de définition des unités dérivées, car on doit logiquement s'efforcer d'arriver à constituer un système d'unités capable d'exprimer les lois physiques par des équations invariantes.

4. **Système électrostatique et système électromagnétique.** — Pour éclairer cette conclusion il nous suffira de comparer les systèmes d'unités électrostatique et électromagnétique.

On a l'habitude de les considérer comme exactement parallèles, également logiques et rationnels, et par conséquent comme également légitimes. Nous constaterons facilement qu'il n'en est pas ainsi et que le système électromagnétique n'est pas cohérent, tandis que le système électrostatique se montre cohérent jusqu'à plus ample informé.

Le système électrostatique définit l'unité de charge électrique en se référant à la loi expérimentale de Coulomb

$$f = A\,\frac{q_1 q_2}{r^2}. \qquad (7)$$

Elle paraît rationnellement exprimée par cette équation, sans erreur par omission, car le champ de Coulomb est un champ statique, et la force f observée dans le vide entre les deux charges doit être déterminée par ces deux charges, la distance r qui les sépare, et un coefficient A qui caractérise une certaine qualité de l'espace vide.

Si l'on admet que les propriétés électrostatiques du vide sont invariables, A n'est pas une grandeur physique susceptible de variations, donc aussi de mesures au moyen des unités fondamentales, et par conséquent aussi d'altérations par changement de grandeur de ces unités. C'est alors une constante numérique, à laquelle on peut d'ailleurs attribuer une valeur arbitraire qui déterminera la grandeur de l'unité de charge électrique lorsque les unités de longueur et de force sont données.

On devra donc considérer $\frac{fr^2}{q_1 q_2}$ comme un invariant, et cela détermine le symbole dimensionnel

$$[Q] = [L]^x [M]^y [T]^z$$

de la charge électrique par la condition

$$[Q]^2 = ([L][M][T]^{-2})\,[L]^2$$

qui donne

$$2x = 3, \quad 2y = 1, \quad 2z = -2, \qquad (8)$$

d'où

$$[Q] = [L]^{1,5} [M]^{0,5} [T]^{-1}. \qquad (9)$$

Nous verrons plus loin que les dimensions ainsi attribuées à q conduisent bien à la loi des forces électromagnétiques de Biot et Savart, du moins si l'on écrit celle-ci correctement.

C'est une erreur par omission qui conduit, dans le système électromagnétique, à attribuer à la charge électrique des dimensions différentes

$$[Q] = [L]^{0,5} [M]^{0,5} [T]^0. \qquad (10)$$

On croit y arriver par des conventions exactement parallèles à celles du système électrostatique, qui seraient alors également légitimes.

Ce parallélisme semble évident si l'on prend comme point de départ la loi des forces mutuelles entre deux masses magnétiques, dont l'équation est identique à l'équation (7), en y remplaçant simplement les charges q_1 et q_2 par les masses magnétiques m_1 et m_2.

Mais les masses magnétiques sont une fiction, et les soi-disant forces magnétiques sont simplement la résultante de forces électromagnétiques élémentaires.

Pour ces forces électromagnétiques, on a la loi expérimentale de Biot et Savart qui s'écrit

$$f = B' \frac{i_1 l_1 i_2 l_2}{r^2}, \tag{11}$$

en faisant rentrer dans le coefficient B' les angles qui définissent les directions des deux éléments de courant l_1 et l_2 par rapport à la ligne de longueur r qui joint leurs centres.

Cette expression (11) donne encore l'illusion d'un champ statique lorsque l'on envisage des courants permanents (i_1 et i_2 respectivement constants), et cela conduirait aux dimensions (10) pour la charge électrique.

En réalité les forces électromagnétiques sont des forces nouvelles qui s'exercent entre deux charges électriques q_1 et q_2 *du fait qu'elles sont en mouvement.* Il ne s'agit donc pas d'un champ statique, et l'on doit écrire l'équation (11) sous une forme qui le fasse apparaître.

Si nous appelons ρ_1 et ρ_2 les densités linéaires des électrons mobiles dans les deux éléments de courant l_1 et l_2, et si leurs vitesses de transport sont V_1 et V_2, nous aurons dans chacun d'eux les relations

$$q = \rho l \quad \text{et} \quad i = \rho V, \quad \text{d'où } il = qV$$

et la loi de Biot et Savart peut s'écrire

$$f = B' \frac{q_1 V_1 q_2 V_2}{r^2}. \tag{12}$$

Sous cette forme, l'erreur par omission devient manifeste.

Puisque les forces électromagnétiques sont dues au mouvement des charges, la force actuelle est liée à des actions exercées antérieurement par ces charges, dans des positions qui sont déterminées, par rapport aux positions actuelles, non seulement par leurs vitesses V_1 et V_2, mais par le délai de propagation $\frac{r - dr}{\mathcal{V}}$ ou sensiblement $\frac{r}{\mathcal{V}}$. Il faut donc corriger l'équation (12) en y faisant apparaître la vitesse $\mathcal{V}$ de propagation des perturbations électromagnétiques, autrement dit la vitesse de la lumière.

On devra alors tenter une équation de la forme

$$f = B \frac{q_1 V_1 q_2 V_2}{r^2} \mathcal{V}^t. \tag{13}$$

La combinaison qui doit être invariante, si l'on admet que la qualité électromagnétique B du vide est invariable comme sa qualité électrostatique A, est alors $\left(\frac{f r^2}{q_1 V_1 q_2 V_2 \mathcal{V}^t}\right)$.

Cela exige, pour le symbole dimensionnel $[Q]$ de la charge électrique, la condition

$$[Q]^2 = ([L][M][T]^{-2})\,[L]^2\,([L][T]^{-1})^{-(t+2)},$$

d'où

$$\left.\begin{aligned} 2x &= 3 - (t+2) = 1 - t, \\ 2y &= 1, \\ 2z &= -2 + t + 2 = t. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Ces conditions sont bien satisfaites par le symbole dimensionnel (Q) attribué à q dans le système électrostatique, à condition de prendre $t = -2$.

On arrive alors à la forme correcte de la loi électromagnétique

$$f = B \frac{q_1 V_1 q_2 V_2}{r^2 \mathcal{V}^2} \tag{13'}$$

ou

$$f = B \frac{i_1 l_1 i_2 l_2}{r^2 \mathcal{V}^2}. \tag{13''}$$

Le symbole dimensionnel (10) que le système électromagnétique attribue à $[Q]$ satisfait aussi aux conditions (14) à condition de prendre $t = 0$; cela était évident puisque ces dimensions sont obtenues à partir de l'équation (12) dans laquelle la vitesse de la lumière $\mathcal{V}$ était omise. Mais il ne peut pas rendre invariante l'équation (7) de la loi de Coulomb.

On pourrait rétablir l'homogénéité de cette équation (7) en y introduisant $\mathcal{V}$, c'est-à-dire par une opération analogue à celle qui a fait passer de l'équation (12) à l'équation homogène (13). Mais ce serait le comble de l'incohérence, après avoir omis d'introduire la vitesse de la lumière dans l'équation des forces électromagnétiques où elle doit logiquement intervenir, de l'introduire dans l'équation du champ statique de Coulomb, où elle n'a aucune raison logique de figurer.

Nous conclurons donc que le système électromagnétique n'est pas cohérent.

Dans le système électrostatique, au contraire, nous ne constatons pas jusqu'ici d'incohérence.

5. **Loi de la gravitation.** — Il semble toutefois que la loi de gravitation en introduise une, qui mettrait d'ailleurs en cause tous les systèmes d'unités basés sur les trois unités fondamentales L, M, T.

Elle s'écrit en effet

$$f = C \frac{m_1 m_2}{r^2} \tag{15}$$

et, si l'on considère la qualité gravitationnelle C du vide comme une caractéristique spécifique de dimension nulle au même titre que les qualités électromagnétiques A et B, cette équation n'est pas homogène par rapport aux trois unités L, M et T considérées comme indépendantes les unes des autres. Elle semble donc exiger entre ces trois unités une relation dimensionnelle, autrement dit elle abaisse à deux le nombre des unités fondamentales, et rend incohérents tous les systèmes d'unités basés sur les trois grandeurs L, M, T.

Mais avant de prendre cette position, il ne faut pas oublier que, lorsqu'on aboutit à une équation non homogène, il y a deux alternatives possibles. Ou bien il faut conclure que le système d'unités est incohérent, comme nous l'avons fait pour le système électromagnétique incapable de rendre invariante

l'équation de Coulomb (7); ou bien il faut admettre que l'équation est fausse, ou du moins incorrectement écrite, comme on le fait pour l'équation (12) avec le système électrostatique.

Nous avons donc ici à envisager l'hypothèse que l'équation (15) est incorrecte. Comme toujours l'erreur à rechercher serait l'omission d'une grandeur variable de dimension non nulle; c'est effectivement le point de vue suggéré par la Théorie de la Relativité, qui voit dans la gravitation la manifestation d'une altération locale des propriétés de l'espace (¹).

Alors la qualité gravitationnelle C de l'espace vide serait, non plus une caractéristique spécifique invariante, mais une grandeur variable, donc mesurable et susceptible d'altération par modification de la grandeur des unités. On devrait alors lui attribuer les mêmes dimensions qu'à $\left(\frac{f r^2}{m_1 m_2}\right)$, soit

$$([L][M][T]^{\ 2})\, L^2 M^{-2} = \frac{L^3}{MT^2};$$

elles sont les mêmes que celles d'un volume spécifique divisé par le carré d'un temps.

Rien jusqu'ici ne semble appeler une conception analogue en ce qui concerne les qualités électromagnétiques A et B du vide. En les considérant comme des caractéristiques spécifiques absolues, on aboutit au système électrostatique qui apparaît cohérent.

6. **Modifications de la constitution d'un milieu matériel.** — Si l'espace vide lui-même est susceptible d'avoir des qualités variables, on ne saurait être trop prudent en ce qui concerne les qualités propres des milieux matériels, qui sont beaucoup plus complexes, même s'ils apparaissent macroscopiquement très homogènes.

Une qualité qui apparaît logiquement comme une caractéristique spécifique ne pourra rester invariable que si le milieu reste identique à lui-même, autrement dit si sa constitution ne change pas.

Pour éclairer cette observation, il suffit de considérer la loi des gaz parfaits.

C'est une relation entre les trois grandeurs physiques p (pression), ρ (densité) et $\mathfrak{T}$ (température), que les lois expérimentales de Mariotte et de Gay Lussac conduisent à écrire sous la forme $\frac{p}{\rho \mathfrak{T}} = R$. La constante R apparaît comme une caractéristique spécifique du gaz parfait considéré, et ne doit pas en conséquence être altérée par un changement de grandeur des unités fondamentales : c'est en écrivant que le premier membre est un invariant que l'on est conduit à attribuer à la température $\mathfrak{T}$ les mêmes dimensions qu'au carré d'une vitesse (¹).

Or, lorsqu'on élève progressivement la température d'un gaz diatomique, il arrive un moment où cette loi devient grossièrement inexacte. On sait que cela est lié à la dissociation des molécules. Il est naturel que, le gaz ayant changé de constitution par le fractionnement en deux atomes d'une certaine proportion de ses molécules, le nouveau gaz ainsi constitué ait une autre caractéristique R'. En réalité, si son degré de dissociation restait invariable, il aurait une nouvelle constante R'; mais le degré de dissociation varie avec la température $\mathfrak{T}$, et d'ailleurs aussi avec le volume $\frac{1}{\rho}$; par conséquent la caractéristique spécifique R ne peut plus être considérée comme une constante. Cela ne veut pas dire toutefois qu'elle soit devenue une grandeur physique susceptible de mesures altérables par un changement de grandeur des unités fondamentales, autrement dit de dimension non nulle. Elle garde la nature d'une caractéristique spécifique, mais dont il faut modifier la valeur à mesure que se modifie la constitution du milieu.

Or il semble que très souvent les modifications de la température, qui sont en soi des modifications de la vitesse de l'agitation moléculaire (et plus précisément de son carré), s'accompagnent de modifications de la constitution des milieux matériels, donc aussi des caractéristiques spécifiques qui traduisent leurs qualités. L'analyse dimensionnelle ne paraît pouvoir fournir aucun renseignement sur ces variations de caractéristiques spécifiques de dimension nulle, et elle sera mise en échec lorsqu'elles se produiront. C'est, semble-t-il, le plus gros obstacle qu'elle est appelée à rencontrer, et dont il y a lieu de se méfier *a priori* dans son application.

La conclusion paraît être que, lorsque l'on rencontre une équation anormale au point de vue homogénéité, il y a lieu, aux deux éventualités que nous avons été amenés à considérer (inexactitude de cette loi, ou incohérence du système d'unités), d'en ajouter une troisième qui serait une altération de la constitution d'un milieu matériel.

Elle appelle donc beaucoup de prudence dans le maniement de l'analyse dimensionnelle.

(¹) Nous n'aborderons pas ici l'étude de ce que deviendraient les systèmes d'unités actuels et l'analyse dimensionnelle basée sur les grandeurs fondamentales L, M et T dans la théorie de la Relativité, qui substitue à la longueur et au temps l'élément d'univers. Nous emprunterons seulement à la théorie de la Relativité la suggestion de considérer la qualité gravitationnelle du vide comme une grandeur susceptible de variations.

(¹) Cf. *Journ. de Phys.*, Août 1944, **5**, p. 164.
Alors, la température $\mathfrak{T}$ ainsi considérée comme une grandeur physique de dimensions non nulles, ne s'identifie numériquement avec le repère de l'échelle thermométrique absolue que pour des groupes convenables de valeurs particulières des unités fondamentales obtenus à partir de l'un d'entre eux en modifiant arbitrairement l'unité de masse, et proportionnellement l'une à l'autre les unités de longueur et de temps (pour ne pas modifier l'unité de vitesse).

Manuscrit reçu le 21 juillet 1944.

LES SELS DE CALCIUM DE L'ACIDE OXALIQUE

Leur description et leur identification au moyen des courbes de déshydratation, des diagrammes de rayons X et des spectres infrarouges.

Par M. Jean LECOMTE, Mlle Thérèse POBEGUIN et M. Jean WYART.

Université de Paris.

Laboratoires de Botanique, de Minéralogie et des Recherches physiques.

Sommaire. — Trois méthodes physiques ou physicochimiques — étude des courbes de déshydratation, des diagrammes de poudres (rayons X) et des spectres d'absorption infrarouges — sont utilisées simultanément pour identifier cinq sels de calcium de l'acide oxalique. Cette analyse peut se poursuivre même si l'on ne dispose que de faibles quantités de substance, ce qui présente une importance certaine en vue d'applications aux Sciences naturelles ou biologiques. On indique rapidement les caractères propres à chacun des quatre hydrates. On montre aussi que les autres auteurs, qui s'étaient occupés de cette question en utilisant les techniques classiques comme l'analyse chimique, n'avaient pas obtenu des renseignements suffisants pour fixer l'existence de ces quatre variétés d'oxalate de calcium hydraté.

On connaît depuis longtemps plusieurs sels de calcium de l'acide oxalique, mais malgré la simplicité de la formule de l'ion oxalique, les différents auteurs qui se sont occupés de la question ne semblaient pas être parvenus à une classification bien nette. A ce point de vue, l'étude nous paraissait pouvoir se reprendre en recourant à trois méthodes physicochimiques qui n'avaient pas encore été utilisées simultanément : détermination des courbes de déshydratation, examen aux rayons X et aux rayons infrarouges. D'un autre côté, les hydrates d'oxalate de calcium existent à l'état naturel chez les végétaux, sous forme de cristaux simples ou groupés, et aussi chez les animaux et l'homme, où ils constituent certains calculs rénaux ou vésicaux et peuvent être un élément important des sédiments urinaires. Notre étude présente donc un intérêt particulier du point de vue des sciences naturelles et biologiques.

Nous rappellerons brièvement les oxalates de calcium indiqués par différents auteurs. A côté du monohydrate monoclinique bien connu — forme stable — les traités classiques indiquent l'existence d'un trihydrate quadratique — forme métastable — donnant des cristaux, soit en octaèdres (bipyramides) dits en « enveloppe de lettre », soit en prismes plus ou moins allongés, généralement bipyramidés. Le monohydrate s'obtient facilement, dès que l'on met en contact, sans précautions spéciales, un sel de calcium et de l'acide oxalique ou un oxalate soluble; les précipités sont généralement cryptocristallins et il est rare que les éléments dépassent une dizaine de μ. D'après A. Souchay et E. Lenssen (1856), on ne peut obtenir le trihydrate artificiellement pur que par évaporation de solutions de monohydrate dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. En 1929, deux chimistes polonais, W. F. Jakob et E. Luczak, d'une part, et une physiologiste suédoise, G. Hammarsten, d'autre part, découvrirent indépendamment l'un de l'autre un nouvel hydrate d'oxalate de calcium, en tablettes parallélépipédiques, qu'ils pensent monoclinique. Pour eux, c'est ce dernier sel qui cristallise avec 3 mol d'eau, alors que le soi-disant « trihydrate » classique quadratique ne cristalliserait qu'avec 2,25 mol d'eau (Jakob et Luczak) ou 2 mol d'eau (G. Hammarsten). Pour V. Kohlschütter et J. Marti (1930), l'hydrate en tablettes parallélépipédiques, qu'ils croient triclinique, ne contient que 2,5 mol d'eau; ces auteurs conservent par ailleurs la position classique en ce qui concerne le monohydrate et le trihydrate quadratique.

Cette revue sommaire indique ainsi l'existence de nombreuses incertitudes au sujet de la distinction des différents hydrates d'oxalate de calcium. Nous allons essayer de débrouiller le problème en étudiant systématiquement les formes précédemment signalées.

I. — Étude des courbes de déshydratation.

Les divers hydrates, obtenus purs au moyen de préparations décrites par l'un de nous (1), ont été soumis à des déshydratations à différentes températures, soit fixes, soit régulièrement croissantes, ainsi que dans les conditions ordinaires de température et de pression. Voici les résultats les plus importants :

a. Les pertes de poids relatives à diverses températures croissant régulièrement ont été suivies à l'aide d'une balance de Guichard, le corps en expérience étant placé dans un petit creuset plongé dans un four électrique vertical. Les courbes obtenues (*fig.* 1) ne fournissent pas de renseignements

(1) Th. Pobeguin, *Thèse*, Paris 1943.

suffisants pour l'établissement d'une formule chimique précise pour chaque hydrate, mais elles mettent en évidence leur situation relative quant à leur teneur en eau et elles permettent de comparer leur comportement dans des conditions analogues.

Le monohydrate représente bien un sel cristallisant avec 1 mol d'eau; c'est pour nous la *forme* A.

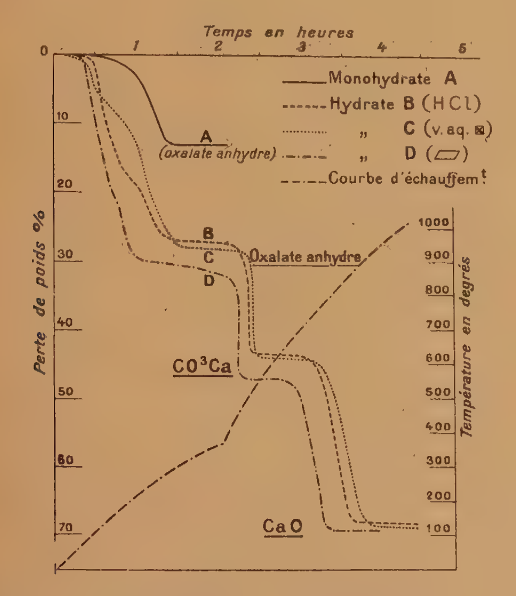


Fig. 1. — Déshydratation et décomposition des divers hydrates en températures régulièrement croissantes.

Trois autres formes manifestent une quantité d'eau de cristallisation qui apparaît voisine de 3 mol, mais qui semble bien n'être rigoureusement 3 mol dans aucun cas. Deux d'entre elles correspondent à l'ancien « trihydrate » classique quadratique, qui doit ainsi, à notre avis, être dédoublé : une *forme* B, ayant la plus faible teneur en eau, obtenue par évaporation de solutions de monohydrate dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud; et une *forme* C, correspondant à l'hydrate quadratique trouvé chez les animaux et chez les végétaux, qui peut être obtenue artificiellement par voie aqueuse. Les hydrates B et C, d'ailleurs, abandonnent leur eau de façon différente : B, d'abord plus stable, perd rapidement environ 2 mol d'eau, marque un point d'inflexion qui correspond vraisemblablement au monohydrate avant de donner le palier de l'oxalate anhydre; C ne présente jamais ce point d'inflexion.

Une *forme* D, la plus riche en eau, s'identifie avec l'hydrate monoclinique découvert par Jakob et Luczak et par G. Hammarsten.

Par déshydratation de l'une quelconque de ces formes on obtient le sel anhydre, très instable à la température ordinaire, et qui tend à se transformer en monohydrate.

b. A la température ordinaire, dans un dessiccateur à P^2O^5 (*fig.* 2), les hydrates A et B ne varient pas de poids. L'hydrate C perd rapidement de 4 à 5 pour 100 de son poids et se fixe; cette quantité d'eau, correspondant à peu près à 1,5 mol, apparaît comme extrêmement labile, et peut être perdue et reprise à la façon de l'eau dans les zéolites : remis à l'air libre, l'hydrate C reprend toute son eau avec encore plus de rapidité. C'est probablement ce qui explique que, suivant les conditions de dessiccation du précipité, les auteurs aient trouvé à l'analyse tantôt 2,25, tantôt 2,5, tantôt 3 mol d'eau de cristallisation pour ce sel. Cette différence de comportement entre les hydrates B et C souligne nettement leur différence d'identité.

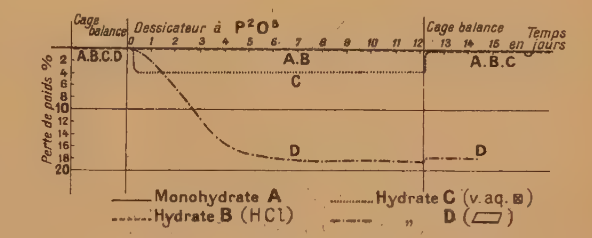


Fig. 2. — Déshydratation des divers hydrates dans un dessiccateur à P^2O^5 et réhydratation dans la cage de la balance (en présence de $CaCl^2$).

L'hydrate D perd régulièrement en une dizaine de jours un peu plus de 18 pour 100 de son poids et se fixe; à l'air libre, il ne reprend que peu d'eau.

II. — **Étude aux rayons X.**

Cette étude a été faite par la méthode des poudres, avec le rayonnement K_α du cuivre. La figure 3, planche I, montre les clichés obtenus, et le tableau suivant donne, en Å, les intervalles des plans réticulaires.

Le diagramme du sel anhydre et celui du monohydrate, peu différents, surtout dans la partie centrale, indiquent des structures atomiques très voisines.

Les diagrammes des « trihydrates » B et C sont quasi semblables. Une raie nette et intense, correspondant à un intervalle de 3,84 Å dans l'hydrate B, devient floue et se dédouble dans l'hydrate C. Il en est de même pour la raie moins intense d'intervalle 1,23 Å. Ces faibles différences permettent cependant d'identifier sans ambiguïté possible les deux hydrates.

F. A. Bannister a pu, à partir de cristaux provenant des fonds de la mer de Weddel (4500 à 5000 m), c'est-à-dire de cristaux naturels uniques de l'hy-

Planche I.

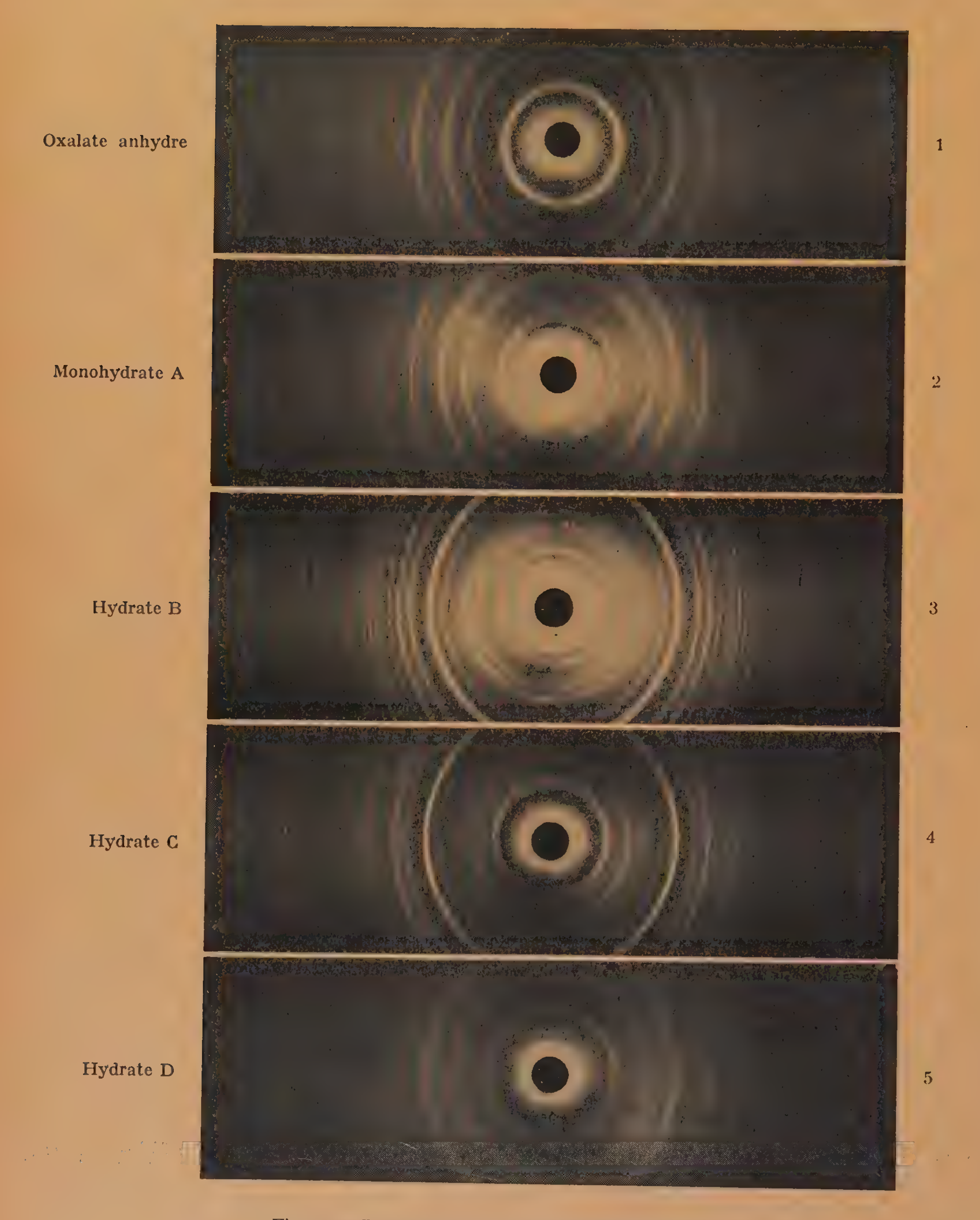


Fig. 3. Radiogrammes de Debye-Scherrer des oxalates de Ca.

drate C, fixer les dimensions de la maille

$$a = 12,40 \text{ Å}, \qquad c = 7,37 \pm 0,02 \text{ Å}$$

et le groupe de symétrie $C_{4h}^{5}\left(I\frac{4}{m}\right)$.

D'autre part, H. A. Klasens, W. G. Perdok et P. Terpstra, utilisant des cristaux uniques de l'hydrate B, ont trouvé des valeurs comparables.

Avec ces données, la raie à 3,84 Å, que l'on mesure dans l'hydrate B, est en réalité le centre de gravité de deux raies (310) d'intervalle 3,92 Å et (002) d'intervalle 3,68 Å. Dans l'hydrate C, la raie devient diffuse vers le domaine des courts intervalles réticulaires : c'est que la raie (002) est devenue plus large; il en est de même de la raie à 1,23 Å de notation (006).

On peut conclure de ces faits que, dans l'hydrate C, les plans réticulaires (001), perpendiculaires à l'axe quaternaire, se succèdent avec une régularité moins grande que dans l'hydrate B. Sans doute ces perturbations sont-elles apportées par les molécules d'eau peu solidement liées au réseau qui se disposeraient entre ces plans.

Les rayons X indiquent pour l'hydrate D une structure atomique totalement différente de A, B et C.

Distance des plans réticulaires (en Å). — Intensité des raies.

Oxalate anhydre.		Monohydrate A.		Hydrate B.		Hydrate C.		Hydrate D.	
$5,8_9$	t. i.	$5,8_9$	i.	$6,1_3$	i.	$6,1_3$	i.	$7,7_4$	f.
$3,6_7$	i.	$3,6_5$	i.	$4,3_4$	m.	$4,3_4$	m.	$5,4_5$	i.
$2,9_2$	i.	$2,9_5$	i.	$3,8_4$	m.	–	fl.	$4,9_5$	f.
$2,3_6$	i.	$2,4_9$	f.	$3,0_7$	m.	$3,0_6$	m.	$3,6_0$	m.
$1,9_9$	t. f.	$2,3_3$	a. i.	$2,7_5$	t. i.	$2,7_5$	t. i.	$2,8_3$	i.
$1,9_1$	t. f.	$2,2_5$	t. f.	$2,4_0$	a. i.	$2,3_9$	a. i.	$2,7_3$	i.
$1,83_1$	a. i.	$2,0_6$	m.	$2,2_2$	a. i.	$2,2_1$	a. i.	$2,4_4$	f.
$1,51_2$	f.	$1,9_4$	m.	$2,1_0$	m.	$2,0_9$	m.	$2,3_7$	t. f.
$1,45_6$	t. f.	$1,8_1$	f.	$1,9_9$	t. f.	$2,0_0$	f.	$2,2_0$	a. i.
$1,22_2$	t. f.	$1,73_3$	t. f.	$1,9_4$	f.	$1,9_4$	f.	$2,1_4$	m.
$1,13_5$	f.	$1,18_4$	f.	$1,8_9$	a. i.	$1,8_8$	a. i.	$2,0_4$	f.
$0,997_5$	t. f.	$1,15_3$	t. f.	$1,8_2$	m.	$1,8_1$	m.	$1,9_1$	f.
		$1,09_9$	t. f.	$1,73_8$	m.	$1,7_2$	m.	$1,8_5$	m.
		$0,959_7$	t. f.	$1,69_4$	t. f.	$1,68_5$	t. f.	$1,77_1$	f.
				$1,56_2$	t. f.	$1,55_9$	t. f.	$1,70_6$	t. f.
				$1,48_4$	m.	$1,48_4$	m.	$1,66_0$	t. f.
				$1,42_3$	f.	$1,41_7$	f.	$1,57_0$	t. f.
				$1,38_4$	m.	$1,38_1$	m.	$1,50_0$	t. f.
				$1,32_2$	f.	$1,31_7$	f.	$1,32_2$	t. f.
				$1,23_0$	t. f.	$1,22_8$	t. fl.		
				$1,19_2$	m.	$1,18_8$	m.		
				$1,17_3$	t. f.	$1,16_8$	t. f.		
				$1,14_9$	m.	$1,14_6$	m.		
				$1,09_2$	t. f.	$1,09_0$	t. f.		
				$1,06_2$	f.	$1,05_9$	f.		

i, intense; t. i., très intense; a. i., assez intense; f., faible; t. f., très faible; fl., floue; t. fl., très floue.

III. — Étude aux rayons infrarouges.

La méthode des poudres permet d'obtenir facilement, à l'aide du spectromètre enregistreur à prisme de sel gemme de P. Lambert et J. Lecomte, d'excellents spectres d'absorption infrarouges dans l'intervalle de 6 à 15 μ.

Les différences entre les spectres sont très nettes et se mettent en évidence dans la figure 4, qui correspond aux enregistrements directs obtenus dans chaque cas (²) et dans la figure 5, dans laquelle les bandes sont représentées schématiquement en position par des traits possédant une hauteur proportionnelle à l'intensité de l'absorption. Les analogies entre les quatre spectres apparaissent immédiatement, même pour un examen rapide : les cinq sels de calcium de l'acide oxalique présentent trois bandes fortes communes qui se placent aux deux extrémités du spectre enregistré. Entre ces régions d'absorption, on observe un certain nombre de maxima plus faibles dont l'existence, la position et l'intensité dépendent du degré d'hydratation du composé considéré.

Le sel parfaitement anhydre ne présente que les trois bandes caractéristiques du radical oxalique, communes à tous les oxalates (6,1, 7,6 et 12,9 μ).

(²) Les discontinuités dans ces enregistrements tiennent à des modifications dans la largeur de la fente du spectromètre, que la répartition spectrale énergétique de la source oblige à effectuer.

Dès qu'il a pu se fixer un peu d'eau, les bandes du monohydrate réapparaissent sous forte épaisseur. La méthode s'avère comme très sensible et permet d'apprécier environ 0,1 pour 100 d'eau. Comme les bandes comprises entre 8 et 12 μ n'apparaissent pas dans le sel anhydre, il semble logique de les attribuer à l'eau de cristallisation; elles correspondent à des vibrations du réseau cristallin dont cette eau fait partie (elles n'apparaîtraient pas s'il s'agissait

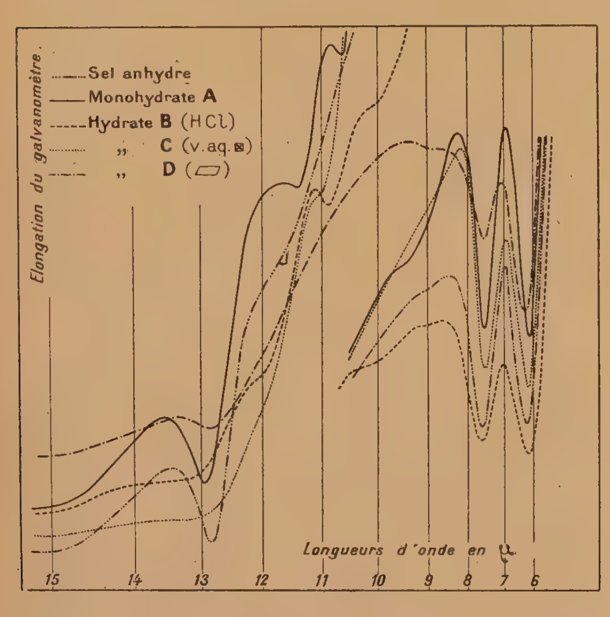


Fig. 4. — Spectres infrarouges des oxalates de calcium.

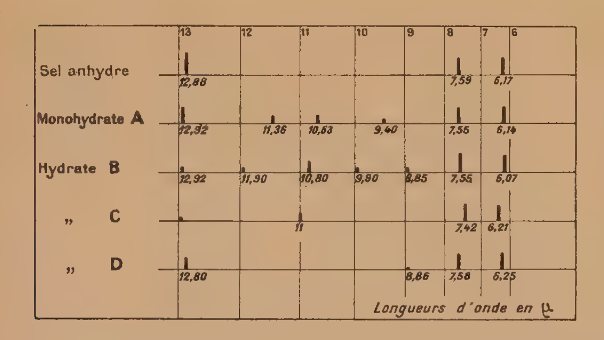


Fig. 5. — Spectres infrarouges : position et intensité des bandes

d'eau libre). Elles n'occupent pas les mêmes positions et n'ont pas les mêmes intensités pour les hydrates A, B, C et D. On peut en déduire que les dispositions du réseau cristallin ou les forces de liaison entre les molécules d'eau et le sel oxalique présentent des différences en parcourant les quatre hydrates étudiés. Comme il s'agit de bandes faibles, on peut présumer qu'elles représentent non pas des vibrations fondamentales du réseau, mais des bandes harmoniques ou des bandes de combinaison. On sait, en effet, par d'autres recherches, que les vibrations propres d'un réseau cristallin, ou si l'on préfère les vibrations « externes » des molécules considérées — par opposition aux vibrations internes appartenant à l'ion oxalique et aux molécules d'eau — se placent à des longueurs d'onde nettement plus grandes que celles qui ont été considérées dans ce travail.

La différenciation des hydrates B et C apparaît ici très nette; le spectre de C se caractérise en particulier par une forte absorption au delà de 10 μ, qui pourrait tenir à l'influence de l'eau labile; la perte ou la reprise de cette eau ne modifie en rien le réseau cristallin, car les spectres, au cours de ces transformations, demeurent identiques à eux-mêmes. L'hydrate D a un spectre qui se rapproche beaucoup de celui du sel anhydre.

On remarquera, en passant, que les deux méthodes, rayons X et absorption infrarouge, non seulement aboutissent à des conclusions analogues, mais se complètent vraiment d'une manière heureuse. En effet, alors que le spectre infrarouge de l'hydrate D ne se montre pas très caractéristique, le diagramme de rayons X fournit un excellent critérium d'identification. Inversement, les diagrammes X des hydrates B et C se ressemblent beaucoup, alors que les spectres infrarouges se présentent comme nettement différents.

IV. — Description sommaire des différents hydrates.

A. Monohydrate. — Ce sel est très répandu dans le règne végétal, où il se présente sous des aspects très variés. Artificiellement, lorsqu'on arrive à l'obtenir nettement cristallisé (cristallisations retardées), les formes les plus fréquentes sont des prismes monocliniques [(*fig.* 6) planche D] ou des tablettes hexagonales ou octogonales; il peut aussi se présenter en petits sphérolites (*fig.* 10). Les cristaux apparaissent souvent maclés.

Le monohydrate appartient au système monoclinique (biaxe positif); ses indices sont élevés et il a une forte biréfringence [3]

$$n_g = 1{,}650, \qquad n_m = 1{,}555, \qquad n_p = 1{,}490,$$
$$n_g - n_p = 0{,}160.$$

Il représente la forme la plus stable.

B. Trihydrate obtenu par évaporation de H Cl. Les cristaux possèdent la forme de prismes tétragonaux souvent bipyramidés (*fig.* 7), allongés ou isodiamétriques, rarement d'octaèdres; ils ont généralement un aspect dissymétrique. Ils appartiennent

[3] Une étude précise en a été faite par A. Frey-Wyssling.

PLANCHE II.

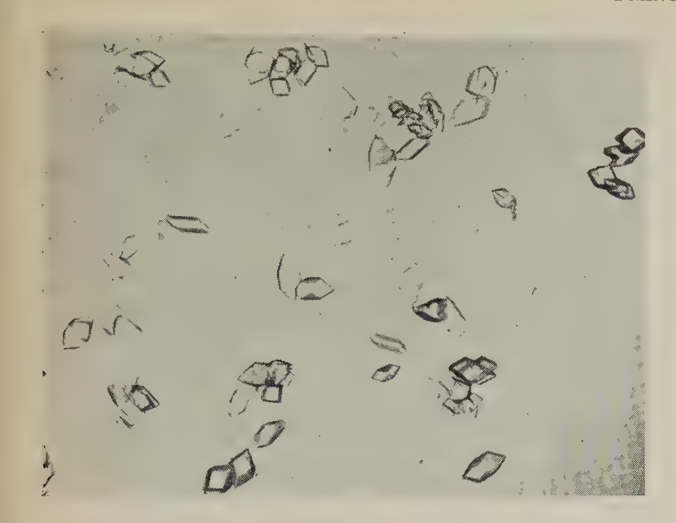


Fig. 6. — Hydrate A (× 50).



Fig. 7. — Hydrate B (× 50).

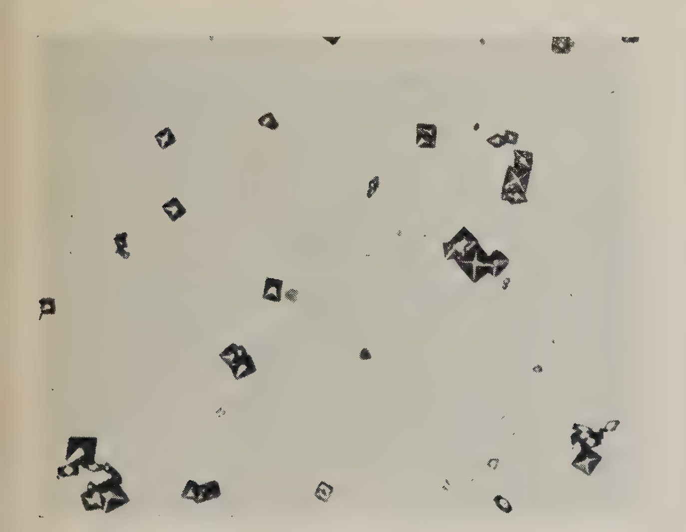


Fig. 8. — Hydrate C (× 100).



Fig. 9. — Hydrate D (× 400).

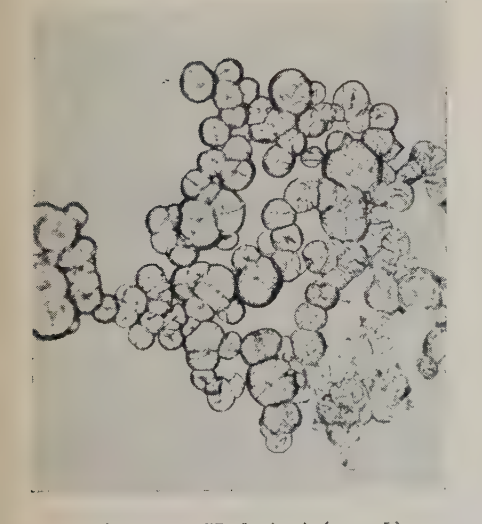


Fig. 10. — Hydrate A (× 175).

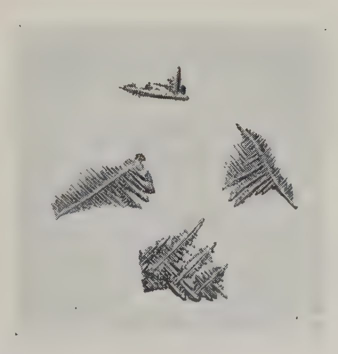


Fig. 11. — Hydrate C (× 5).



Fig. 12. — Hydrate D (× 5).

au système quadratique (uniaxes positifs); les indices et la biréfringence sont plus faibles que ceux du monohydrate

$$n_g = 1,58, \qquad n_p = 1,55, \qquad n_g - n_p = 0.031.$$

La forme B est très métastable.

C. Trihydrate obtenu par voie aqueuse.

Cet hydrate correspond à l'oxalate quadratique trouvé chez les végétaux et chez les animaux; *in vivo*, il peut affecter des aspects variés; dans les précipités obtenus artificiellement il se présente la plupart du temps suivant la forme dite en « enveloppe de lettre », petits octaèdres aplatis (*fig.* 8), parfois avec un début de prisme; on l'obtient également sous forme de grandes feuilles de fougère aplaties perpendiculairement à l'axe optique (*fig.* 11). Il est uniaxe positif et ses indices apparaissent voisins de ceux de l'hydrate B. Il possède une stabilité beaucoup moins grande que B dans les mêmes conditions.

D. Trihydrate de G. Hammarsten et de Jakob et Luczac.

Les cristaux se présentent souvent comme de petits parallélépipèdes aplatis (*fig.* 9), fréquemment tronqués sur les angles aigus; lorsqu'ils cristallisent très lentement, ils peuvent affecter la forme de prismes obliques ou de grands cristaux plats, allongés, à bords déchiquetés, de taille considérable pour des oxalates (*fig.* 12).

Les cristaux D, biaxes, de signe optique négatif, présentent un plan de symétrie et appartiennent donc au système monoclinique. Les indices sont faibles et la biréfringence comprise entre celles de A et de B. Cet hydrate est encore moins stable que les précédents.

Conclusion.

L'utilisation des techniques physiques ou physico-chimiques pour l'étude des poudres présente donc un intérêt certain en ce qui concerne la définition et l'identification des divers hydrates d'oxalate de calcium. Les trois méthodes indiquent bien qu'il s'agit de cinq corps différents, alors que chacune d'elles, prise isolément, n'aurait pas permis une affirmation aussi nette; de plus, si la méthode des déshydratations donne des résultats sur la constitution chimique des hydrates, elle nécessite une trop grande quantité de substance pour être d'une portée pratique courante. Au contraire, les techniques basées sur l'utilisation des rayons X et des rayons infrarouges ne réclament qu'une quantité très faible de matière (de l'ordre du milligramme pour la confection des « cuves » du spectromètre et de l'ordre d'une fraction de milligramme pour les radiogrammes de Debye-Scherrer); elles représentent des moyens d'identification très sûrs, d'autant plus que les deux méthodes peuvent se contrôler l'une l'autre. Chacune de ces méthodes met en relief sous un aspect différent les propriétés des divers oxalates de calcium. Elles sont particulièrement précieuses lorsqu'il s'agit de déterminer les oxalates présents dans les tissus végétaux ou animaux, dont on ne peut le plus généralement extraire que des quantités minimes de substance. Notre étude fournit ainsi aux naturalistes et aux biologistes un moyen intéressant d'identification des oxalates de calcium, très répandus dans la nature, en particulier chez les végétaux.

Il semble de plus que toutes les fois où il est diffcile de préparer une quantité suffisante de substance pour faire une analyse chimique, l'emploi combiné de nos trois méthodes permettrait d'aborder la question avec de sérieuses garanties de succès. Il est certain que le recours au spectre Raman fournirait des notions supplémentaires qui serviraient à préciser encore la manière dont l'eau se trouve fixée sur le réseau cristallin des oxalates.

Manuscrit reçu le 26 mai 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

Bannister (F. A.) et Hey (M. H.), *Report on some crystalline components of the Weddel sea deposits* (Discovery Reports, 1936, XIII, p. 60).

Douvillé (S.-F.), Duval (Cl.) et Lecomte (J.), *Spectres d'absorption infrarouges des oxalates métalliques. Étude de la symétrie des molécules et des modes de vibration* (*Bull. Soc. Chim. franc.*, 1941, **9**, p. 548).

Frey-Wyssling (A.), *Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen*, 1935, (Berlin).

Hammarsten (G.), *On calcium oxalate and its solubility in the presence of inorganic salts with special reference to the occurence of oxaluria* (*C. R. des travaux Labor. Carlsberg*, 1929, **17**, n° **11**).

— *Eine experimentelle Studie über Calciumoxalat als Steinbildner in den Harnwegen* (*Lund, Sweden, C. W. K. Gleerup*, 1937).

Jakob (W. F.) et Luczak (E.), *Contribution à l'étude des hydrates d'oxalate de calcium* (*Roczniki Chemji*, Warszawa, 1929, **9**, p. 41).

Klasens (H. A.), Perdoc (W. G.) et Terpstra (P.), *Crystallography of Strontium oxalate* (*Zeit. f. Krist.*, 1937, *Abt.*, A. **96**, p. 227).

Lambert (P.) et Lecomte (J.), *Spectromètre enregistreur pour l'infrarouge* (*C. R. Acad. Sc.*, 1929, **189**, p. 155).

Lecomte (J.), *La méthode des poudres pour l'obtention des spectres d'absorption infrarouges* (*Cahiers de Physique*, 1943, n° **17**, p. 1).

Lecomte (J.), Pobeguin (Th.) et Wyart (J.), *Sur les sels de calcium de l'acide oxalique* (*courbes de déshydratation, étude aux rayons X et aux rayons infrarouges*) (*C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, p. 808).

Pobeguin (Th.), *Description sommaire des hydrates d'oxalate de calcium* (*C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, p. 500).

— *Les oxalates de calcium chez quelques Angiospermes. Étude physicochimique. Formation. Destin* (*Thèse*, Paris, 1943, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1943, **4**, p. 1).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RAYONNEMENT β DES RADIOÉLÉMENTS ARTIFICIELS

Par MARGUERITE PEREY.

Institut du Radium, Paris.

Sommaire. — En irradiant dans des conditions déterminées un certain nombre de corps par les neutrons (avec ou sans cadmium interposé), on a déterminé, pour l'usage pratique, l'intensité relative du rayonnement β de divers radioéléments produits, le coefficient d'absorption de ces rayonnements, ainsi que l'importance relative du rayonnement γ dans les conditions de mesures.

On met en évidence une relation linéaire entre l'énergie maximum du rayonnement β et la masse superficielle $A_{\frac{1}{2}}$ qui absorbe de moitié le rayonnement β

$$E\ (\text{MeV}) = \frac{A_{\frac{1}{2}}\ (\text{g/cm}^{-2}) + 0{,}008}{0{,}047} \qquad \text{pour } 5 > E > 0{,}6.$$

Introduction. — Différents auteurs ont donné des valeurs pour les intensités relatives du rayonnement β de corps irradiés par neutrons et pour leur absorption de moitié, mais dans des conditions expérimentales très différentes et pour peu de corps.

A la demande de Mme Joliot-Curie, nous avons entrepris ce travail afin d'avoir des données numériques comparables et différents étalonnages permettant l'utilisation pratique des résultats donnés.

Nous avons opéré dans des conditions expérimentales déterminées, sur des produits préparés de la même façon et avons pu établir le rapport entre l'intensité produite par le rayonnement γ et celle due aux rayonnements β + γ, ainsi que la masse superficielle de cuivre absorbant de moitié le rayonnement β émis.

Produits utilisés. — Pour ce travail, j'ai constitué une collection de produits de pureté contrôlée, de la plus grande partie des métaux ou métalloïdes, soit sous leur forme simple, lorsque c'était possible, soit sous forme d'oxyde, de carbonate ou de sels dont le constituant étranger donnait peu de radioactivité artificielle.

1° Les porteurs standards de 4 × 2 cm de dimensions intérieures, étaient découpés dans du carton bakélisé, d'épaisseurs variant de 0,5 à 5 mm suivant la densité du corps utilisé, fermés par une feuille mince de cellophane de 4,04 mg/cm², après remplissage par 4 g de matière.

2° Une autre série de porteurs cylindriques de 1 cm de section remplis de 0,5 g de matière, a été constituée pour les produits rares dont on ne possédait que de petites quantités, ou pour des produits donnant une très grande intensité par activation.

Dans ces deux séries de porteurs, nous avions toujours une masse superficielle de 0,5 g/cm². Épaisseur qui (sauf pour $^{38}_{17}$Cl) absorbe complètement les rayons β, de sorte que l'on a ainsi l'intensité maximum due aux rayons β.

On a vérifié que les porteurs de bakélite, la cellophane et la colle utilisée ne s'activaient pas appréciablement dans les conditions des expériences.

L'activité d'un produit est rapportée à celle de 4 g de l'élément réagissant (la proportion des différents isotopes étant celle que l'on trouve dans la nature).

Conditions d'irradiation. Sources de neutrons. — Le dispositif d'irradiation est constitué par un bloc cubique de paraffine de 30 cm de côté, percé au centre d'un trou cylindrique $D = 2{,}5$ cm, dans lequel on introduit la source de neutrons contenue dans une gaine protectrice de laiton.

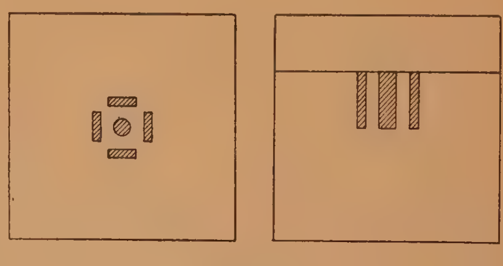


Fig. 1.

Quatre ouvertures, parallèles aux faces latérales du cube, permettent l'introduction des porteurs.

Le couvercle est également en paraffine et recouvert d'une plaque de plomb de 2 cm d'épaisseur. Le bloc de paraffine est complètement entouré de briques

de plomb de protection, afin d'arrêter la majeure partie du rayonnement γ émis par la source.

Pour avoir l'intensité totale, donnée dans le tableau I, on dispose directement les produits à irradier dans le bloc de paraffine, mais lorsqu'on veut éliminer les neutrons thermiques, on place les porteurs dans des boîtes de cadmium, celui-ci arrêtant les neutrons thermiques. C'est cette valeur qui est donnée dans le tableau comme intensité totale avec Cd.

Les sources de neutrons étaient constituées par un tube de radium mélangé de glucinium (130 millicuries) ou d'un tube de radon contenant du glucinium en poudre (jusqu'à 1 000 millicuries). Grâce à l'obligeance de M. Joliot, certains corps de longue période et ayant une faible activité ont été irradiés par le cyclotron du Collège de France, ce qui a permis la détermination de l'absorption de leur rayonnement β et celle de la proportion d'activité due au rayonnement γ.

Appareils de mesures. — Les mesures sont faites au moyen d'un compteur de Geiger-Müller

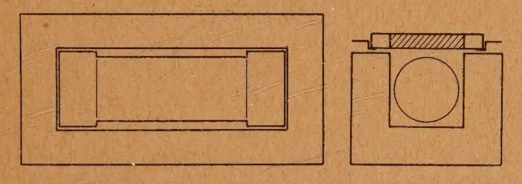


Fig. 2.

à paroi mince dont la partie efficace est constituée par un cylindre d'aluminium de 1/10e de millimètre d'épaisseur, de 1,7 cm de diamètre et de 4 cm de longueur. Le fil central est en tungstène de 1/10e de millimètre de diamètre. Le gaz est un mélange d'acétone sous 1,5 cm de pression et de 4 cm d'argon, par exemple.

L'amplificateur est alimenté par le secteur électrique à courant alternatif et la tension du compteur est fournie par un redresseur suivi d'un stabilisateur de tension.

Les impulsions sont comptées au moyen d'un totalisateur téléphonique.

Le compteur est placé dans une boîte de bakélite dont la partie supérieure est constituée par une très mince feuille de mica séparant le compteur du produit à mesurer, celui-ci se trouve à 2,5 mm du compteur environ. L'ensemble est entouré d'un système de protection de plusieurs centimètres de plomb.

Étalonnage. Mesures. — L'étalonnage du compteur lui-même et de la valeur du palier d'utilisation de tension est faite au moyen d'une source constituée par quelques milligrammes d'oxyde d'urane.

Pour les déterminations d'intensité relatives des différents corps étudiés, j'ai choisi comme référence l'iode $T = 25$ m de préférence à Ag, $T = 2{,}5$ m, utilisé par d'autres auteurs, estimant avoir plus de précision avec cette période.

Avec les porteurs de 2 × 4 cm dans les conditions d'irradiation et de mesures décrites ci-dessus, on a :

Pour 1 millicurie Rn + Gl : 16 coups/min pour l'iode.

Et pour 1 millicurie Ra + Gl : 12,4 coups/min.

Les valeurs obtenues sont, lorsqu'on ne peut opérer sur l'élément lui-même, rapportées à celles que l'on obtiendrait avec 4 g de l'élément dans les mêmes conditions expérimentales; on a vérifié que cette manière de faire n'entraînait pas de grosses erreurs.

Par exemple, pour l'iode, qu'on ne peut utiliser directement, on prend soit l'iodure de mercure, contenant 56 pour 100 d'iode, soit l'iodothymol, contenant 63 pour 100 d'iode, on constate que leur activité est proportionnelle à la quantité d'iode contenue.

D'autre part, la comparaison des intensités des grands et des petits porteurs a donné les résultats suivants :

$$\frac{I \text{ grand porteur}}{I \text{ petit porteur}} = 4{,}6,$$

et comme

$$\frac{\text{masse grand porteur}}{\text{masse petit porteur}} = \frac{4}{0{,}5} = 8,$$

on peut conclure à la non-utilisation de tout le rayonnement par le compteur dans le cas des grands porteurs.

Le porteur contenant le corps à étudier est irradié par les neutrons dans le bloc de paraffine pendant des temps variables, suivant la période et l'intensité du corps obtenu.

Le produit est ensuite placé près du compteur et son activité comparée à celle d'un porteur d'iode mesuré dans les mêmes conditions. Au moyen d'écrans de cuivre, on détermine la masse superficielle nécessaire pour absorber de moitié le rayonnement β émis, compte tenu du rayonnement γ. Ces valeurs sont consignées dans le tableau I donnant :

1° Le corps obtenu par irradiation;

2° Les intensités relatives en prenant pour l'iode $I = 100$;

3° Les intensités relatives correspondantes après absorption des neutrons thermiques dans le cadmium;

4° Le rapport entre l'intensité avec Cd et l'intensité totale sans Cd en pour 100;

5° La masse superficielle de cuivre absorbant de moitié le rayonnement β, compte tenu des rayons γ;

6° L'énergie en million d'électronvolts. Énergies maxima données par différents auteurs. Les valeurs prises sont les plus récentes et sont celles obtenues par inspection, par déviation magnétique, appareil

TABLEAU I.

Corps irradié.	Période obtenue.	Corps obtenu.	Intensité totale.	Intensité totale avec Cd.	Intensité % avec Cd.	$A_{\frac{1}{2}}$ (g/cm^{-2} Cu).	E (MeV). Inspection.	$\frac{\gamma}{\gamma+\beta}$ (%).	Références de E.
^{11}Na.......	14,8 h	$^{24}_{11}$Na	40	< 0,5	< 1	0,051	1,36 ±0,05	12,5	1
^{12}Mg.......	10,2 m	$^{27}_{12}$Mg	1,3	-	-	0,076	1,74 ±0,05	< 1	2
^{17}Cl.......	37 m	$^{38}_{17}$Cl	8,7	< 0,03	< 0,3	0,22	4,99 ±0,06	1,7	3
^{23}V........	3,9 m	$^{52}_{23}$V	300	6,51	2,17	0,115	2,7 ±0,1	1,9	4
^{24}Cr.......	3,9 m	$^{52}_{23}$V	1,8	-	-	0,115	2,7 ±0,1	1,9	-
^{25}Mn.......	2,5 h	$^{56}_{25}$Mn	445	13,6	3	0,123	2,84 ±0,05	2,45	5
^{29}Cu.......	12,8 h	$^{64}_{29}$Cu	4,6	0,07	1,5	0,020	0,659±0,003	10	6
	5,5 m	$^{66}_{29}$Cu	33	0,5	1,5	0,106	-	< 0,3	-
^{33}As.......	26 h	$^{76}_{33}$As	250	31	11,4	0,126	3,0 ±0,1	< 0,3	7
^{34}Se.......	17 m	$^{81}_{34}$Se	-	-	-	0,060	~1,4	< 1	8
^{35}Br.......	18 m	$^{80}_{35}$Br	150	19,5	13	0,091 (*)	2,1 ±0,1	0,1	9
	4,5 h	$^{80}_{35}$Br	45	6,2	14				
^{45}Rh.......	4,57 m	$^{104}_{45}$Rh	243	19,3	8	0,111	2,46 ±0,10	0,1	10
^{46}Pd.......	12,5 h	$^{109}_{46}$Pd	12	2,5	20	0,042	1,03	< 0,4	11
^{47}Ag.......	2,5 m	$^{108}_{47}$Ag	190	16,1	8,5	0,083	-	< 0,1	12
^{49}In........	54 m	$^{116}_{49}$In	530	36	6,6	0,032	0,84 ±0,01	18	13
^{51}Sb.......	2,3 j	$^{122}_{51}$Sb	120	30	25	0,067	-	2,4	-
^{53}I........	25 m	$^{128}_{53}$I	**100**	44	44	0,092	2,10 ±0,05	0,1	14
^{56}Ba.......	1,43 h	$^{139}_{56}$Ba	6,7	< 0,1	< 1	0,106	~1	< 1	15
^{57}La.......	1,9 j	$^{140}_{57}$La	64	2,9	4,5	0,065	~0,8	14	16
^{59}Pr.......	19 h	$^{142}_{59}$Pr	160	4,8	3	0,100	-	0,3	-
^{62}Sm.......	1,9 j	$^{151}_{62}$Sm	14	-	-	0,024	-	< 1	-
	21 m	$^{153}_{62}$Sm	2,8	1,4	50	-	-	-	-
^{63}Eu.......	9,2 h	$^{152}_{63}$Eu	1200	64	5,3	0,078	1,88 ±0,01	< 0,3	17
^{73}Ta.......	97 j	$^{182}_{73}$Ta	80	-	-	0,081	-	27	-
^{74}W.......	23 h	$^{187}_{74}$W	24	3,7	15	0,050	-	7,3	-
^{76}Os.......	1,67 j	$^{191}_{76}$Os	5,7	1,1	17	0,058	-	< 1	-
^{77}Ir.......	19 h	$^{194}_{77}$Ir	545	67	13,3	0,097	2,2	< 0,5	18
^{79}Au.......	2,7 j	$^{198}_{79}$Au	150	25	17	0,033	0,83	4,7	19

(*) L'absorption des rayons β émis par les deux Br est la même, car il y a filiation par émission γ entre $T = 4,5$ h et $T = 18$ m.

Wilson, compteurs, ne tenant pas compte de celles données par d'autres méthodes;

7° Le rapport entre l'intensité due aux rayons γ et celle due à l'ensemble

$$\gamma + \beta = \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \text{ pour 100.}$$

Ces radioéléments sont formés par réaction (n, γ), comme par exemple :

$$^{23}_{11}\text{Na} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \gamma + {}^{24}_{11}\text{Na}, \qquad {}^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{24}_{12}\text{Mg} + e^{-};$$

$$^{51}_{23}\text{V} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \gamma + {}^{52}_{23}\text{V}, \qquad {}^{52}_{23}\text{V} \rightarrow {}^{52}_{24}\text{Cr} + e^{-}.$$

Rapport entre l'énergie E et l'absorption de moitié $A_{\frac{1}{2}}$. — Les valeurs obtenues au cours de ce travail, représentant l'absorption de moitié : $A_{\frac{1}{2}}$ avec une erreur absolue dont une limite supérieure est ± 3 mg/cm² sont portées en ordonnées et les énergies en abscisses.

L'énergie maximum des rayonnements étudiés varie dans de larges limites, de 0,6 MeV à 5 MeV.

On voit que dans cette région il existe donc une loi générale déterminant l'énergie en fonction de l'absorption de moitié donnée par la relation linéaire suivante :

$$E\ (\text{MeV}) = \frac{A_{\frac{1}{2}}\ (\text{g/cm}^2) + 0,008}{0,047} \quad \text{pour } 0,6 < E < 5.$$

D'après cette loi, nous pourrons évaluer rapidement en première approximation l'énergie maximum d'un rayonnement β non encore étudié à la chambre Wilson.

Énergie calculée donnée par $E = \frac{A_{\frac{1}{2}} + 0,008}{0,0475}$.

	E calculée (MeV).	E (différentes méthodes).
Cu 5,5 m......	2,4	2,9; 2,58
Se............	1,43	~1,4
Ag............	1,92	2,06
Sb............	1,58	1,64
Ba............	2,4	~1
La............	1,54	0,8
Pr............	2,27	-
Sm............	0,675	-
Ta............	1,88	1,1
W............	1,22	1,1; 1,3
Os............	1,39	1,5; ~1

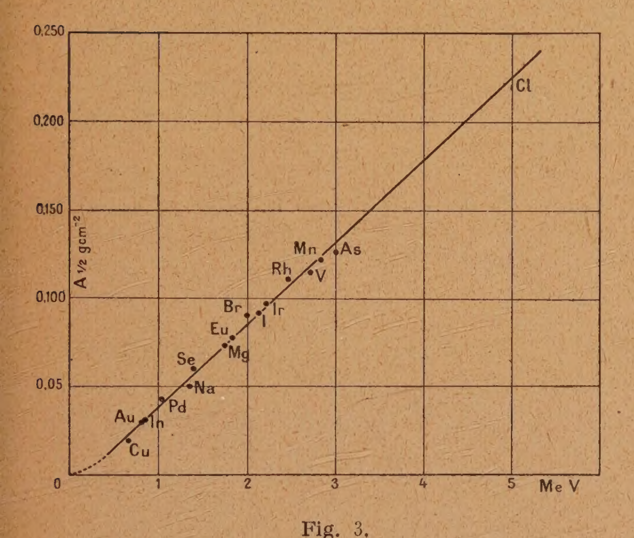


Fig. 3.

Différents auteurs ont donné des relations entre l'énergie et le parcours, la plus récente valeur donnée par Sargent ([20]) est

$$E = \frac{R + 0,094}{0,526} \quad \text{pour } E > 0,6 \text{ MeV}.$$

Il est à remarquer qu'il existe une relation entre le parcours et l'absorption de moitié $R = 11\, A_{\frac{1}{2}}$.

Les résultats donnés ici sont relatifs à un dispositif expérimental déterminé et à de la matière active en couche épaisse, avec des écrans de cuivre comme absorbants. Si l'on voulait déterminer les énergies dans d'autres conditions expérimentales, la relation entre l'énergie et l'absorption de moitié serait différente, il suffirait de déterminer la pente au moyen de deux ou trois points, par exemple.

Rapports entre les intensités de corps d'énergie différentes en fonction de la masse superficielle de la surface utilisée. — Ces courbes et les valeurs obtenues au cours des étalonnages suivants permettront, connaissant l'intensité et l'absorption de moitié d'un corps dans les conditions normales données dans le tableau I, de déterminer quelle sera l'intensité d'une source de dimensions données.

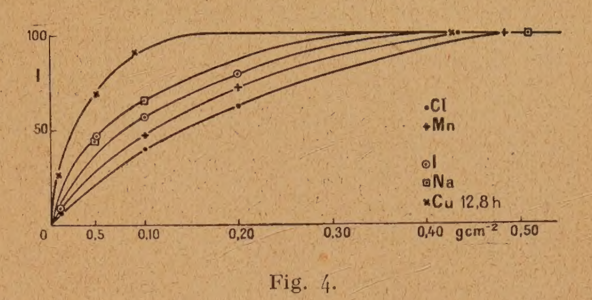


Fig. 4.

La courbe (*fig.* 4) donne la valeur relative des intensités obtenues après irradiation de quantités de produits variant de 0 à 0,5 g/cm^{-2} et pour différentes énergies du rayonnement β.

Les mesures ont porté sur des porteurs contenant :

	T.	$A_{\frac{1}{2}}$. (g/cm^{-2}).	E. (MeV).
Cu..........	12,8 h	0,020	0,65
Co_3NaH.....	14,8 h	0,051	1,36
$C_{10}H_{12}I_2O$...	25 m	0,092	2,1
MnO_2.......	2,5 h	0,123	2,75
C_2Cl_6........	37 m	0,22	4,99

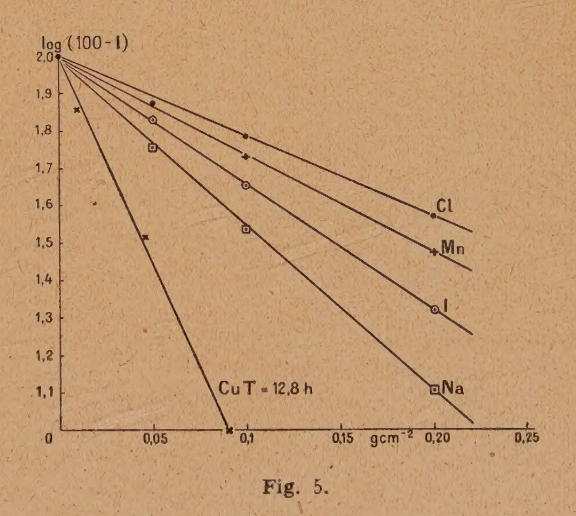


Fig. 5.

La courbe (*fig.* 5) donne le logarithme du complément à 100 des intensités en fonction des différentes masses superficielles utilisées. La courbe (*fig.* 6) donne les intensités en fonction des énergies pour les différentes masses superficielles utilisées.

Afin de permettre de calculer à partir de l'intensité du porteur standard, l'intensité d'une faible quantité de matière, on a établi le rapport de l'activité comparée d'un porteur normal de 4 cm × 2 cm

et 0,5 g/cm^{-2} de matière et un porteur de 1 cm^2 et 0,01 g/cm^{-2}. Ce rapport varie avec la pénétration du rayonnement β.

Nombre de coups au compteur pour un curie de radon-glucinium.

	Porteur normal.	Porteur 1 cm² et 0,01 g/cm⁻².	Rapport petit porteur / grand porteur (%).
Cl.......	1400	28	2
Mn......	71000	1240	1,8
V........	26400	530	2
I........	16000	355	2,2
Na.......	6400	172	2,7
Cu.......	736	42	5,7

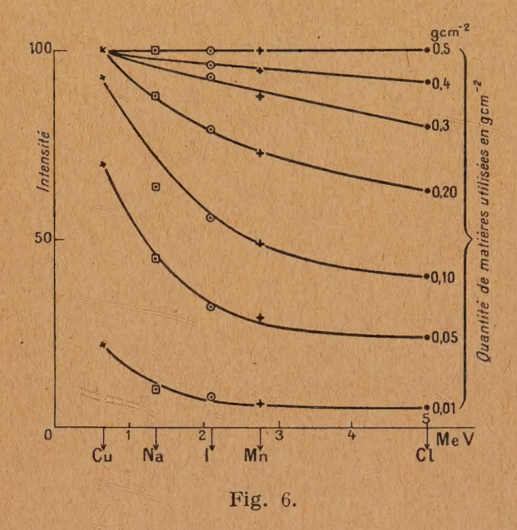


Fig. 6.

La courbe (*fig.* 7) donne la valeur du petit porteur lorsque le porteur normal = 100, en fonction des énergies. Pour les éléments qui absorbent beaucoup les neutrons produisant l'activité, le rapport du porteur standard au porteur de 0,010 g/cm^2 sur 1 cm^2 peut être différent à pénétration égale des rayons β.

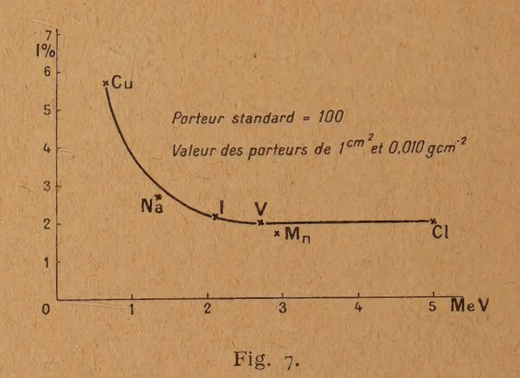


Fig. 7.

On n'a pas fait d'expériences pour voir s'il y a des erreurs notables de ce fait dans le dernier tableau et la courbe (*fig.* 7).

Ce travail a été fait au laboratoire Curie, de l'Institut de Radium. Je remercie M. Debierne de m'avoir permis de faire ce travail dans son laboratoire.

Je remercie Mme Joliot-Curie qui a bien voulu diriger ces recherches et me donner de précieux conseils.

Je remercie M. Grégoire qui, par son aide et sa documentation, m'a facilité ce travail.

Je remercie M. Joliot de m'avoir autorisé à utiliser le cyclotron du Collège de France, ainsi que Mme Cotelle et M. Walen qui ont préparé les sources de neutrons.

Je remercie la Caisse Nationale de la Recherche scientifique qui m'a fourni la possibilité de poursuivre ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Moore, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 355.
[2] Moore, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 355.
[3] Watase, *Proc. of the Phys. Math.*, 1939, **21**, p. 626.
[4] Mlle Yuasa, *Thèse* 1943, Paris.
[5] Gaerttner, *Phys. Rev.*, 1936, **49**, p. 793.
[6] Tyler, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 125.
[7] Mlle Yuasa, *Thèse* 1943, Paris.
[8] Langsdorf, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 105.
[9] Alichanian, Alichanov, *Nature*, 1935, **135**, 393.
[10] Moore, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 355.
[11] Kraus, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 763.
[12] Glasor, 1940.
[13] Curtis, 1940.
[14] Alichanow, *Nature*, 1935, **135**, p. 393.
[15] Kalbfell, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 91.
[16] Pool, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 437.
[17] Tyler, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 125.
[18] Alichanow, *Phys. Zeit. Sov. Union*, 1936, **10**, p. 78.
[19] Richardson, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 609.
[20] Sargent, *Canad J. Research*, 1939, **17**, p. 103-105.